И * Л

Издательство

иностранной

литературы

*

HANDBUCH DER PRÄPARATIVEN ANORGANISCHEN CHEMIE

Unter Mitarbeit von

M. Baudler (Köln), H. Bommer (Ludwigshafen), G. Brauer (Freiburg i. Br.), J. Dehnert (Ludwigshafen), E. Dönges (Frankfurt a. M.-Höchst), P. Ehrlich (Hannover), O. Erbacher (Freising), F. Fehér (Köln), R. Fricke (Stuttgart), O. Glemser (Göttingen), B. Grüttner (Wiesbaden), P. Haas (Hanau), F. Hein (Jena), U. Hofmann (Darmstadt), G. Jander (Berlin), R. Juza (Kiel), R. Klement (München), W. Kwasnik (Leverkusen), H. Lux (München), H. Menzel, I. Menzel (Dresden), W. Rüdorff (Tübingen), H. Sauer (Aachen), P. W. Schenk (Hannover), M. Schmeisser (München), R. Scholder (Karlsruhe), F. Seel (Würzburg), E. Tiede (Hoya), F. Wagenknecht (Heidelberg), R. Wagner (Stuttgart), H. v. Wartenberg (Göttingen)

Herausgegeben von

GEORG BRAUER

a. o. Professor fur anorganische Chemie an der Univ. Freiburg i. Br.

Mit 318 Abbildungen

1954

FERDINAND ENKE VERLAG STUTTGART

РУКОВОДСТВО ПО ПРЕПАРАТИВНОЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под редакцией
ГЕОРГА БРАУЕРА
проф. неорганической химии
Фрейбургского университета
(в Брейсгау)

Перевод с немецкого
заслуженного деятеля науки и техники доктора хим. наук
проф. Б. М. БЕРКЕНГЕЙМА

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1956

АННОТАЦИЯ

Книга содержит подробное описание свыше тысячи синтезов неорганических препаратов и разделена на три главы: первая посвящена описанию общих лабораторных методов получения неорганических веществ, работы при высоких и низких температурах, в высоком вакууме и в электрических разрядах, а также описанию работы с конденсированными газами и т. п.; вторая, основная и самая большая глава содержит описание методов получения простых веществ (элементов периодической системы от водорода до платиновых металлов) и их различных соединений; третья глава посвящена описанию методов получения групп веществ, имеющих специальное назначение, а именно адсорбционно и каталитически активных, гидроксосолей, изо- и гетерополикислот, радиоактивных и светящихся препаратов, карбонилов, нитрозилов и интерметаллических соединений. Книга предназначена для самого широкого круга химиков-неоргаников.

Редакция литературы по химическим наукам

Заведующий редакцией профессор доктор хим. наук С. М. СКУРАТОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Фундаментальное руководство по синтезу неорганических препаратов, составленное под редакцией профессора Георга Брауера большим коллективом немецких ученых по плану, разработанному еще в 1941 г. профессором Робертом Шварцем, крупнейшим авторитетом в области неорганической химии, появилось в окончательном виде лишь в конце 1954 г.

За продолжительный период, прошедший со времени выхода в свет последнего аналогичного труда по препаративной неорганической химии — книги Л. Ванино,—число препаратов, остро интересующих химиков как с теоретической, так в особенности с практической точки зрения, необычайно возросло. Многие из тех элементов и их соединений, которые раньше представляли интерес только с точки зрения систематики или соединений элементов, которые признавались чрезвычайно «редкими», «рассеянными» и которыми интересовались лишь отдельные исследователи, теперь приобрели исключительно важное теоретическое и практическое значение. Они оказались вовсе не столь «редкими» и получили применение в разнообразных отраслях промышленности,

Резко изменился сам характер методов получения многих препаратов в области неорганической химии. Широкое распространение получили методы тонкого экспериментирования с неорганическими веществами в вакууме и в атмосфере инертных газов. Во многих случаях возникла необходимость тщательной работы с очень малыми количествами веществ, часто измеряемыми лишь долями миллиграмма. Значительно увеличилось число химических соединений, имеющих существенное значение в области химии и технологии. Вместе с тем в связи с большим ростом объема исследований, проводимых даже в пределах соединений одного какого-нибудь элемента, потребовалась более узкая дифференциация работы, выполняемой отдельными экспериментаторами.

Настоящая книга представляет собой ценное руководство по синтезу неорганических препаратов, отвечающее современному уровню науки. Можно не сомневаться в том, что появление этой книги на русском языке окажет весьма большие услуги многим научным работникам, которым приходится экспериментировать в области неорганической химии, а также значительному числу специалистов, работающих в области разнообразных страслей технологии неорганических веществ. Эта книга окажет также существенную помощь и преподавателям практических и теоретических курсов неорганической химии в высшей школе.

Разумеется, столь обширный и разносторонний труд, составленный в сжатые сроки многочисленным коллективом авторов хотя и по общему плану, не лишен некоторых недостатков: не везде соблюдена строгая пропорциональность отдельных частей книги и соответствие этих частей общему объему всего труда; в оригинале книги не все числовые данные и формулы тщательно выверены; в номенклатуре неорганических соединений не всегда соблюдено рациональное единство. Да этого невозможно было бы и требовать, так как научная номенклатура неорганических соединений и поныне неоднотипна.

Следует также отметить, что отбор материала третьей главы, охватывающей весьма интересные и важные специальные разделы химии, носит все же несколько случайный характер и включает далеко не все важные виды неорганических соединений, имеющих специальное назначение. Однако в целом в книге собран очень обширный экспериментальный материал, касающийся широкого круга соединений многих элементов периодической системы; кроме того, в книге дана подробная библиография.

При переводе книги на русский язык также возникли некоторые трудности, связанные с тем, что русская номенклатура неорганических со-

единений также далеко еще не однотипна. Попытки ее рационализации были предприняты на Всесоюзном Менделеевском съезде в 1932 г., а также в ходе дискуссии на страницах журнала «Успехи химии» в 1933 г. В настоящее время над вопросами о рационализации номенклатуры неорганических соединений также работают многие советские химики. Однако до сих пор эти попытки еще не дали удовлетворительных результатов. В связи с этим в переводе столь большой книги номенклатура некоторых химических соединений не могла быть строго унифицирована. Немалые затруднения стояли и на пути переводчика, которому пришлось осуществить перевод столь обширного труда в весьма короткий срок.

Считаю своим долгом выразить глубокую признательность акад. И. И. Черняеву, чл.-корр. АН СССР В. И. Спицыну, чл.-корр. АН СССР Б. В. Некрасову, чл.-корр. АН СССР В. В. Лебединскому, проф. Б. Ф. Ормонту, проф. П. П. Китайгородскому, проф. К. В. Астахову и главному редактору реферативного журнала АН СССР «Химия» В. В. Серпинскому, которые охотно оказывали мне помощь по различным вопросам, связанным с номенклатурой неорганических соединений и тематикой книги.

Профессор *Б. М. Беркенгейм.*

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА НЕМЕЦКОГО ИЗДАНИЯ

Приблизительно в 1940 г. было распродано 3-е издание неорганической части известного и оправдавшего себя в течение многих лет во всех лабораториях «Руководства по препаративной химии» Л. Ванино. Простое стереотипное переиздание этого труда было признано нецелесообразным. Вместо этого издательство Ф. Энке запланировало издание нового основательного руководства в виде коллективного труда, выполненного в своих отдельных частях значительным числом химиков—специалистов в отдельных отраслях неорганической химии. В качестве главного редактора удалось привлечь проф. Роберта Шварца. Им были даны руководящие установки по созданию нового труда, оправдавшие себя в дальнейшей работе. Решено было остановиться на описании только тех препаратов, условия получения которых были бы проверены и подтверждены лабораторным практическим опытом. Выбор материала должен был быть произведен таким образом, чтобы весь труд, не претендуя на исчерпывающую полноту, все же содержал большинство всех интересных в научном отношении и дидактически важных препаратов. При этом было признано возможным оставить без внимания такие препараты, которые либо представляли собой обычные, имеющиеся в продаже товары, либо такие, для получения которых достаточно ограничиться лишь наиболее простыми основными химическими операциями.

К осуществлению этого плана, разработанного в 1941 г., с большим старанием и настойчивостью было приступлено в течение последующих лет вплоть до 1944 г. Однако в результате событий 1945 г. работу пришлось приостановить в самой ее начальной стадии. Лишь в 1946 г. удалось снова приняться за реализацию плана. При этом, однако, первый главный редактор проф. Роберт Шварц, к сожалению, не был больше в состоянии, несмотря на усердные просьбы, обращенные к нему, сохранить за собой научное руководство изданием, которое автор этих строк должен был принять на себя. С того времени научный руководитель все время испытывал ответственность и обязанность полностью согласовать свою деятельность с разработанным ранее проектом, основные линии которого были намечены в наиболее целесообразной и широкой с научной точки зрения форме Робертом Шварцем.

Проведение большей части работ по отдельным разделам, из которых составлена книга, было осуществлено в течение 1946—1950 гг. Заботы о поддержании жизни, политические потрясения, трудности добывания литературных источников, невозможность использования лабораторий для экспериментирования, в особенности же общая перегруженность — все эти трудности характеризовали этот период часто самоотверженной деятельностью тех 31 автора, которым настоящая книга обязана своим возникновением и своим содержанием.

Этим внешним затруднениям, но никоим образом не недостатку организационных усилий или доброй воли исполнителей следует приписать то обстоятельство, что «Руководство по препаративной неорганической химии» в том виде, в котором оно появилось в свет, может быть, не в полной мере отвечает всем идеальным требованиям, которые были установлены для него при его планировании. Однако следует благодарить издательство за дружеское терпение при преодолении трудностей получения некоторых рукописей и вызванных этими трудностями задержек по выпуску в свет настоящего руководства.

Для того чтобы достигнуть отчетливого расчленения всего материала и посильно распределить рабочую нагрузку среди ограниченного

числа сотрудников, каждый из авторов вынужден был принять на себя описание также и таких препаратов, которые непосредственно не относились к его научной специальности и получение которых он до этого не имел возможности точно разработать практически. Идеальным принципом предварительной экспериментальной проверки каждого метода перед его включением в содержание книги часто приходилось жертвовать в пользу возможно более общего охвата препаративного материала и в пользу осуществления возможно более скорого появления в свет всего руководства. Однако многие из приведенных в книге методик даже и в тех случаях, когда об этом и не упомянуто в тексте книги, были проверены экспериментально.

Трудности, связанные с распределением между авторами синтезов, относящихся к различным отраслям науки, связаны, впрочем, и с общим развитием химии. Ныне миновали времена таких энциклопедистов в области неорганической химии, как Отто Руфф или Альфред Шток, когда один какой-нибудь гениальный ученый мог быть признан исчерпывающим знатоком химии, относящейся к целой области одного какого-нибудь элемента и всех его соединений.

Намеченное разделение содержания книги на три большие главы отражает разностороннее расширение неорганической препаративной химии. С повышением требований, предъявляемых к чистоте полученных веществ, с вовлечением в число изготовляемых препаратов также и препаратов, неустойчивых по отношению к действию воздуха или влаги, с применением для препаративных целей очень низких или очень высоких температур и давлений расширяются также и экспериментальные методы.

Во вводной главе I «Методы получения препаратов» авторы старались выделить некоторые общие указания относительно тех методов и той специальной аппаратуры, которые могут быть применены не только для выполнения одной какой-нибудь специальной задачи, но могут иметь более широкое применение. Это сопоставление дополнено еще имеющимся в конце книги «Техническим указателем». Этот указатель связывает содержание главы I с различными содержащимися в других частях книги описаниями наиболее важных экспериментальных методик. Соображения экономии места вызвали необходимость резких сокращений во многих местах. Часто пришлось заменять литературными ссылками описания, содержащие подробности синтеза. Необходимым оказалось делать соответствующие указания и в тех случаях, когда отдельные специалисты рекомендуют неодинаковые экспериментальные решения одной и той же проблемы. Разумеется, решение вопроса, какому методу следует в таких случаях отдать предпочтение перед другими, всегда имеет субъективный характер, зависящий от точки зрения соответствующего экспериментатора. Наш выбор поэтому не всегда будет признан отдельными специалистами самым верным и достаточным. В таких случаях авторы обращаются с просьбой любезно прислать редакции «Руководства» соответствующие критические замечания, за которые редакция и издательство заранее выражают свою искреннюю признательность.

То же самое относится и к главе II («Элементы и соединения»), состоящей из отдельных препаративных методик, и в особенности к главе III («Специальные группы веществ») в более обобщающем изложении. Под влиянием необходимости сокращения объема авторам всегда приходилось ограничивать свой выбор. И в этом отношении редакция с благодарностью воспользуется критическими замечаниями коллег по специальности. В приложении дана таблица для пересчета данных растворимости, составленная Ф. Вагенкнехтом (Гейдельберг).

Г. Брауер.

ГЛАВА I

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕПАРАТОВ

П. ШЕНК и Г. БРАУЕР

В этой главе описаны некоторые лабораторные материалы и приборы, а также методы, применяемые в препаративной неорганической химии. Авторы не ставили целью представить в виде справочного руководства подробное или исчерпывающее описание всех применяющихся в неорганической химии препаративных методов; осуществление такой задачи потребовало бы книги гораздо большего объема. К тому же на эту тему имеются и другие работы. Если даже считать, что многотомные труды Штока, Шталера, Тиде и Рихтера в настоящее время отчасти устарели, то все же во многих книгах более специального характера, например хотя бы у Ангерера, Грубича, Клеменца, Кольрауша, Оствальда—Лютера [1] и других авторов, можно найти описание многих приборов и методов получения, а также подробную библиографию. Эти книги можно с успехом использовать для решения различных экспериментальных задач. В необходимых случаях на указанные выше книги даются ссылки и в данном руководстве.

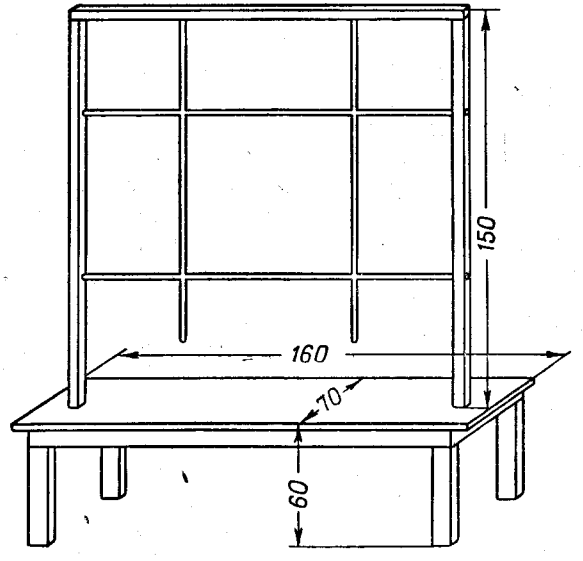
В настоящей главе описаны лишь более или менее субъективно выбранные лабораторные материалы и приборы, а также препаративные методы. При подборе их авторы руководствовались следующими основными положениями. С ростом требований, предъявляемых к чистоте препаратов, и в связи с особыми условиями получения последних значительно возросли и требования к технике эксперимента. При получении неустойчивых или чувствительных к действию воздуха веществ фарфоровые чашки и стеклянные стаканы приходится заменять более или менее сложными приборами. Нередко на основании необходимых в отдельных случаях требований возникали методы исследования, которые пригодны не только для выполнения какой-либо одной задачи, но могут найти и более широкое применение. В первой главе этой книги сделана попытка объединить выделенные из текста следующих за ней специальных глав описания таких общих методов и приборов. В тех случаях, когда из-за недостатка места приходилось опускать описание отдельных подробностей, даны ссылки на соответствующую оригинальную литературу. Кроме того, сделана попытка описать наряду с известными, часто используемыми специальными приборами также и ряд особых лабораторных приемов и приспособлений, которые постепенно накапливаются во время работы в каждой лаборатории, но не всегда находят отражение в литературе.

Сборка лабораторных установок

Классический штатив Бунзена с лапками и муфтами является еще и до настоящего времени в большинстве случаев тем остовом, на котором монтируют экспериментальные установки. Существуют различные новые модели этого штатива (например, «прецизионные штативы» и «прецизионные муфты» фирмы «E. Leybolds Nachfolger»), применение которых позволяет избегнуть недостатков, связанных с некоторым искривлением лапок при сильном завинчивании.

Элементы конструкций, имеющие широкое применение при проведении опытов, например насосные агрегаты с колбой для форвакуума, ртутной ловушкой и приборами для измерения вакуума или приборы для получения, очистки и высушивания индиферентных, а также и дру-

гих часто применяемых газов совместно монтируются на отдельных штативах; поэтому весь прибор в собранном виде можно легко переносить с одного места на другое или отставлять в сторону, когда он не нужен. В случае более сложных установок отдельные штативы соединяют между собой круглыми железными стержнями диаметром 13 *мм* и для достижения необходимой устойчивости прикрепляют всю установку к стене аналогичными железными стержнями того же сечения, вмонтированными в стену и закрепленными там гипсом. Весьма пригодными являются также прочные деревянные бруски шириной 10 *см*, укрепленные на стене и расположенные горизонтально над поверхностью рабочего стола (один на высоте 30 *см*, другой на высоте 80 *см*). К этим брускам при помощи фланцев (их можно приобрести у фирм, изготовляющих газо- и водопроводную арматуру) привинчивают стойки. Такие фланцы, привинченные к столу, могут поддерживать также и стержни штативов, заменяя собой основания последних. При помощи прикрепленных к стене стоек или скоб всю установку можно монтировать только на стене, совершенно не используя в качестве



Р и с. 1. Рама для монтажа свободно стоящих установок.
Размеры в сантиметрах.

опоры стол. Такой способ крепления имеет большие преимущества, так как поверхность стола остается свободной и ее проще содержать в чистоте (в частности, легче удалять разбрызганную ртуть). В случае высоких установок для монтажа можно пользоваться укрепленной на столе (высотой около 60 *см*) рамой (рис. 1), которая дает возможность легко собрать установку и свободно подходить к ней со всех сторон. Аналогичные конструкции могут быть смонтированы на расположенном в середине лаборатории свободно стоящем столе, по обеим узким сторонам которого укрепляют четыре металлические стойки, соединенные между собой подходящими металлическими стержнями из круглого железа (описание других конструкций, а также подробности, касающиеся материалов для изготовления штативов, см. в книге Мёнха [2]). При монтаже установки необходимо также обращать особое внимание на правильное распределение места и на выбор соответствующих лапок. Следует иметь в виду, что чрезмерно сильное завинчивание последних может вследствие возникновения перенапряжений привести к неожиданной поломке приборов, а поэтому оно так же нежелательно, как и чересчур слабое завинчивание.

Стекло

Соединение отдельных частей стеклянной установки осуществляется, прежде всего, спаиванием стеклянных трубок ручной паяльной горелкой, а также при помощи шлифов, резиновых трубок, пробок и замазок. Работа с горелкой весьма несложна, ее можно легко освоить в течение нескольких дней любому экспериментатору, даже не знакомому со стеклодувными работами. Спаять две трубки часто можно скорее, чем тщательно соединить их отрезком резиновой трубки. Технику стеклодувного дела целесообразно осваивать в процессе работы под руководством специалиста; поэтому приемы этого дела здесь не описываются. Однако некоторые замечания все же можно сделать:

1. Стеклянные трубки, а также и другие стеклянные изделия необходимо всегда приобретать по возможности одного и того же завода.

2. Стеклянные трубки необходимо защищать от пыли и хранить в лежачем положении. Если же из-за недостатка места трубки приходится ставить вертикально, то отверстия их следует закрывать.

3. Перед употреблением стеклянные трубки следует очищать, проталкивая или продувая через них влажные ватные тампоны. Через трубки большого диаметра необходимо несколько раз протягивать при помощи шнура влажную тряпку. Никогда не следует вводить в стеклянные трубки железную или стальную проволоку, а также другие стеклянные трубки. Несоблюдение этого правила может оказаться причиной

внезапного растрескивания трубки при нагревании.

4. Края спаиваемых трубок должны быть свежеобрезанными; их не следует касаться пальцами. Если укорачивать трубку с целью получения свежего среза уже невозможно, то необходимо нагреть спаиваемое место ручной паяльной горелкой и снять с края стеклянной палочкой немного стекла; можно также запаять трубку, выдуть на ее конце тонкостенный пузырь и обломать его.

5. При обработке иенского стекла необходимо добавлять к вдуваемому воздуху через Т-образную насадку некоторое количество кислорода. Это особенно необходимо при паяльных работах со стеклом супремакс. Однако именно в последнем случае следует остерегаться добавления слишком большого количества кислорода, так как при этом стекло «перегорает», т. е. становится в соответствующих местах беловатым, пузыристым и мутным. Те же затруднения при аналогичных условиях могут возникнуть и при работе со стеклом дюран. Если не считать трудностей, связанных с необходимостью работы при более высоких температурах, обращение с названными сортами стекла, пожалуй, даже несколько легче, чем с обыкновенным лабораторным стеклом, ввиду значительно меньшей опасности растрескивания этих стекол при неравномерном нагревании.

Кварцевое стекло (правильнее его называть кремнеземным стеклом, поскольку кварцем именуется вещество совершенно определенной кристаллической структуры) также можно без труда обрабатывать при помощи кислородо-водородной горелки. Необходимые для этого нагнетающие газовые установки можно приобрести у специальных фирм*. В случае необходимости можно обойтись и маленькой технической ацетилено-кислородной сварочной горелкой. При обработке кварцевого стекла, которая, несмотря на высокую температуру размягчения последнего (около 1500°), не намного сложнее, чем обработка обыкновенного стекла, рекомендуется соблюдать следующие правила:

1. При спаивании отверстия часто полностью не заплавляются; обычно остается небольшое капиллярное отверстие. Такие места следует многократно продувать или же «затягивать» при помощи тонкой кварцевой палочки. Такое же затруднение возникает и для стекла супремакс.

2. Вследствие испарения SiO и SiO_2 кварцевое стекло в области спая становится мутным. Для устранения этого недостатка следует после окончания основной работы подвергнуть всю эту область действию большого, но не очень горячего кислородо-водородного пламени, а в случае необходимости прополоскать затем трубку разбавленной плавиковой кислотой.

3. В связи с быстрым увеличением вязкости кварца при его остывании дутье необходимо производить очень быстро и лучше всего при помощи резиновой трубки.

4. При охлаждении или длительном выдерживании изделия при высокой температуре возникает опасность расстекловывания, связанного, прежде всего, с загрязнением стекла. На это указывается также на стр. 17. Расстекловывание устраняют, прогревая стекло в течение короткого времени до температуры его размягчения.

Важнейшие сорта стекла, применяемые в лабораторной практике, можно разбить на категории, указанные в табл. 1.

Таблица 1

Наименование категории стекла	Коэффициент расширения $\times 10^7$ в пределах 25–75°
Легкоплавкие стекла (тюрингское стекло)	80—100
Тугоплавкие стекла . . .	30—50
Специальные стекла . . .	Различные значения
Кварц (кварцевое стекло)	6—7

Состав отдельных, наиболее употребительных типов стекла представлен в табл. 2.

Обычным материалом для изготовления стеклянных лабораторных приборов и для их соединения служат стеклянные трубки круглого сечения. Трубки изготовляют ручным или машинным способом. В последнем случае размер трубок выдерживается значительно более точно. По толщине стенок различают «сгибающиеся трубки» (толстостенные) и цилиндрические (тонкостенные). Первые легче поддаются обработке, хотя вследствие термических напряжений они чаще подвергаются повреждениям.

Стекла отмечаются фабричными марками и и специальными номерами (табл. 3). Некоторые трубки имеют вдоль оси цветные полосы (II), указывающие на сорт стекла. Эти обозначения, однако, не всегда являются однозначными. В качестве дополнительного признака может служить цвет самого стекла, так называемый «от-

* Например, у фирмы «Hanff und Buest» (Берлин 4).

Таблица 2

Категория стекла	Фирма и наименование стекла	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	BaO	Al_2O_3	B_2O_3	F_2O_3	MgO
Легкоплавкие стекла	Thür. Glasunion, Gehlbach (Th.)	65,2	11,9	3,3	7,7	4,8	5,2	1,7	0,2	—
	Fischer Prima, Ilmenau (Th.)	68,7	12,9	8,5	6,2	—	3,3	—	0,2	—
	Thür. Glasunion «Westglas» VVB, Stützerbach (Th.)	74,1	13,0	2,0	6,6	—	3,9	—	0,3	0,1
Тугоплавкие стекла	Иенское 20, для химической посуды	75,0	6,8	0,4	1,1	3,4	5,7	7,5	0,1	—
	Супремакс	56,4	0,6	—	4,8	—	20,1	8,9	0,2	8,7
	Пирекс (аналогичное стеклу сибор)	80,7	4,5	0,1	0,1	—	2,3	12,0	0,1	—
	Дюран	76,1	5,4	0,6	0,2	—	1,7	16,0	—	—

Таблица 3

ПЕРЕЧЕНЬ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННО УПОТРЕБИТЕЛЬНЫХ СОРТОВ СТЕКЛА, ИХ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ВЗАИМНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРИПАИВАТЬСЯ ДРУГ К ДРУГУ

Стекло типа I	Фирма	Количество полос и цвет их (П) Оттенок стекла (О)	Стекло типа II	Фирма	Количество полос и цвет их (П) Оттенок стекла (О)
Фишер прима 44	Glaswerk G. Fischer, Ilmenau (Th.)	(П) 1 красная 1 белая (О) Зеленоватый	Стекло 16^{III}	Schott & Gen., Jena	(П) Коричнево-красная
Геге-Эффгляс	Та же	—	То же	Та же	То же
			Термометрическое стекло 9	Sophienhütte Ilmenau (Th.)	(П) 3 черные
			Стекло для ампул	G. Fischer, Ilmenau (Th.)	—
			Фишер прима 44	Та же	(П) 1 красная 1 белая (О) Зеленоватый
Ругляс «AR»	Glaswerke Ruhr-AG Essen	(О) Фиолетовая	Стекло для химической посуды 399 и другие легкоплавкие стекла	VVB «Westglas» Stützerbach	—
Стекло для химической посуды S. J., нейтральное 17	Sophienhütte Ilmenau (Th.)	(П) 3 красно-коричневых	Стекло для химической посуды 20	Schott & Gen., Jena	(П) 1 черная
			Стекло 2954^{III}		(П) 1 черная
			Молибденовое стекло		
			Стекло R425	VVB «Westglas»	—

Стекло типа I	Фирма	Количество полос и цвет их (П) Оттенок стекла (О)	Стекло типа II	Фирма	Количество полос и цвет их (П) Оттенок стекла (О)
Стекло для химической посуды 20[a]	Schott & Gen., Jena	(П) 1 черная (1945 г.) 1 светлокрасная (О) Зеленый, почти бесцветный	Супракс	Schott & Gen., Jena	—
			Молибденовое стекло		
			Стекло R432	VVB «Westglas» Stützerbach	(П) 2 синие
			Специальное стекло фирмы «Шюбель»	Gebr. Schübel, Frauenwald (Th.)	—
			Нейтральное 17	Sophienhütte Ilmenau (Th.)	(П) 3 красно-коричневые
Супракс	Та же	—	Стекло для химической посуды 20	Schott & Gen., Jena	(П) 1 черная (О) Зеленый, почти бесцветный
			Дюран	Та же	(О) Светлозеленый или бесцветный
Дюран	» »	(О) Светлозеленый или бесцветный	Супремакс	» »	(О) Темный оливково-зеленый
			Супракс		—
			Пирекс	«Corning Glass Works» в Корнинге (США)	(О) Почти бесцветный
			Молибденовое стекло (для впаивания)	Schott & Gen., Jena	—
			Специальное стекло фирмы «Шюбель»	Schübel Frauenwald (Th.)	—

[a] Аналогичное иенскому стеклу для химической посуды № 44, 1 желтая полоса; временно поставлялось только в 1944—1945 гг.

тенок» (О), который можно точно установить, рассматривая свежий излом трубки при боковом освещении. Наиболее обычными для стекла являются желтый, зеленый и промежуточные оттенки.

Характеристика стойкости лабораторного стекла к водным растворам определяется при помощи нормативных показателей [3]: гидролитической стойкости, стойкости к кислотам и стойкости к щелочам (см. табл. 4).

Таблица 4

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ (ПО ГЕРМАНСКОМУ СТАНДАРТУ DIN 12111)

Образец стекла весом 2 *г* измельчали до крупинок диаметром 0,5—0,3 *мм* и выдерживали в течение 1 часа в воде, нагретой до 100°

Категория	Наименование стекла	Выщелачивание, *мг* Na_2O
1	Стойкое к действию воды	0—0,06
2	Резистентное	0,06—0,12
3	Тугоплавкое для приборов	0,12—0,53
4	Легкоплавкое для приборов	0,53—1,24

СТОЙКОСТЬ К КИСЛОТАМ (ПО ГЕРМАНСКОМУ СТАНДАРТУ DIN 12116)

Образец стекла поверхностью 200 $см^2$ кипятили в течение 3 час. в 20%-ной HCl

Категория	Наименование стекла	Переходит в раствор со 100 $см^2$ поверхности, *мг*
1	Стойкое к действию кислот	0—0,7
2	Слабо растворимое в кислотах	0,7—1,5
3	Умеренно (или легко) растворимое в кислотах	Больше 1,5

СТОЙКОСТЬ К ЩЕЛОЧАМ (ПО ГЕРМАНСКОМУ СТАНДАРТУ DIN 12122)

Образец стекла поверхностью 10—20 $см^2$ кипятили в течение 3 час. в $^1/_2$ н. NaOH + $^1/_2$ н. Na_2CO_3 (1 н. раствор щелочи)

Категория	Наименование стекла	Переходит в раствор со 100 $см^2$ поверхности, *мг*
1	Слабо растворимое в щелочах	0—75
2	Умеренно растворимое в щелочах	75—150
3	Легко растворимое в щелочах	Больше 150

Со многими другими особенностями отдельных сортов стекла можно познакомиться в упомянутой уже книге Мёнха, а также в книге Эспе и Кнолля [2].

Для соединения непосредственно не спаивающихся сортов стекла применяют переходные трубки диаметром 5—25 *мм*. Они состоят из ряда очень коротких отрезков с постепенно изменяющимся коэффициентом расширения. Например, при помощи 13 таких отрезков имеется возможность соединить даже обыкновенное стекло с кварцевым.

По вопросу о впаивании проволоки в стекло подробные указания можно найти в книгах [2]; в случае кварцевого стекла, например, пригодна только молибденовая проволока.

При просверливании резиновой пробки никогда не следует вращать сверло в одном направлении. После каждого полуоборота необходимо менять направление вращения; при этом нужно многократно извлекать сверло и добавлять свежий глицерин. В противном случае отверстие по мере углубления суживается, так как высверленный цилиндрический кусок пробки вращается вместе со сверлом и отверстие образуется не вследствие вырезывания резины острой кромкой сверла, а в результате ее отрыва.

Очистка стеклянных приборов осуществляется следующим образом: их наполняют хромовой смесью, оставляют стоять в течение некоторого времени и затем прополаскивают водой. Однако необходимо иметь в виду, что, согласно данным Лауга [Laug, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 111 (1934); Chem. Fabr., **7**, 241 (1934)], стекло при обработке хромовой смесью поглощает хромовый ангидрид; последний не легко удалить полностью даже при кипячении с водой. Лауг показал, что 1 *г* стекла поглощает около 5 γ хромового ангидрида, из которых 0,2 γ не удается удалить даже при многократном кипячении с водой. Поэтому в некоторых случаях стекло лучше промывать концентрированной азотной кислотой. Очень эффективна очистка стекла щелочным раствором перманганата калия с последующим промыванием сначала водой, затем концентрированной соляной кислотой и, наконец, снова водой.

Стеклянные трубки и части приборов больших размеров, не помещающиеся в сушильном шкафу, ради предосторожности не следует очищать от сохранившихся на внутренних стенках остатков воды органическими жидкостями (спирто-эфирной смесью, ацетоном), так как последние нередко содержат трудно летучие примеси, загрязняющие стеклянные стенки и

являющиеся помехой при работе с активными веществами или при получении высокого вакуума. Лучше в таких случаях просасывать через трубку при помощи водоструйного насоса воздух, оставляя при этом открытым для поступления воздуха только одно отверстие, закрытое от пыли кусочком ваты или листком мягкой фильтровальной бумаги.

Если отдельные части прибора приходится разъединять, то места их соединений снабжают притертыми шлифами. Для этого применяют нормальные шлифы конусообразной формы (данные относительно шаровидных и плоских шлифов приведены у Мёнха [2]). Поскольку обозначения нормальных шлифов неоднократно изменялись, в табл. 5 приводится перечень обозначений и размеров германских нормальных шлифов.

Если при помощи шлифов должны быть соединены части, изготовленные из различных сор-

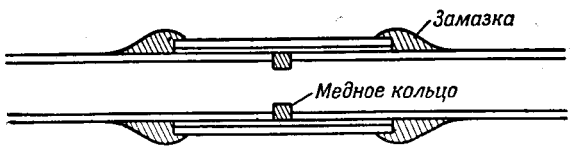


Рис. 2. Соединение стеклянных трубок большого диаметра при помощи замазки.

тов стекла, то на случай необходимости подвергать шлифы термическому воздействию следует позаботиться о том, чтобы внешний шлиф был сделан из материала с более высоким коэффициентом расширения, чем внутренний. В особенности это относится к шлифам, части которых изготовлены из кварца и стекла. Пришлифованное соединение, состоящее из стеклянной внутренней (массивной) и кварцевой внешней трубок, разрывается уже при погружении в кипяток.

Относительно смазки кранов и шлифов, а также и пригодных для этого смазочных материалов и замазок будет сказано ниже. Во многих случаях можно с успехом заменять шлифы соединениями, уплотняемыми при помощи замазок. Это особенно удобно для трубок очень большого диаметра, так как соединенные таким способом части прибора (при правильном осуществлении соединения) можно легко разъединять без смещения трубок. На рис. 2 изображен такой способ соединения, который осуществляют при помощи надетой сверху трубки. Края соединяемых трубок предварительно плоско отшлифовывают и между ними помещают узкое медное отожженное кольцо, так как при эвакуировании прибора стекла оказываются сильно

Таблица 5

ОБОЗНАЧЕНИЯ И РАЗМЕРЫ ГЕРМАНСКИХ НОРМАЛЬНЫХ ШЛИФОВ

Обозначение по германскому стандарту (DIN) (Denog) 25 (старое)	Обозначение по германскому стандарту (DIN) E12241 (новое)	Нижний диаметр шлифованной части, *мм*	Верхний диаметр шлифованной части, *мм*	Длина шлифованной части, *мм*	
				по германскому стандарту (DIN) E12241	по германскому стандарту (DIN) 12248
3/10	5/20[а]	3	5	20	
	5/13	3,7	5	13	10
5/10	7,5/25	5	7,5	25	
	7,5/15	6	7,5	15	10
7/10	10/30	7	10	30	
	10/15	8,5	10	15	15
9/10	12,5/32	9,3	12,5	32	
	12,5/20	10,5	12,5	20	16
11/10	14,5/35	11	14,5	35	
12/10	14,5/25	12	14,5	25	18 или 12[б]
15/10	19/38	15	19	38	
	19/25	16,3	19	25	21 или 12
20/10	24/40	20	24	40	
	24/30	21	24	30	23 или 18
25/10	29/42	25	29	42	
	29/32	26	29	32	26
	29/22	27	29	22	21
30/10	34,5/45	30	34,5	45	
	34,5/30	31,5	34,5	30	30
35/10	40/50	35	40	50	
	40/30	37	40	30	
40/10	45/50	40	45	50	
	45/40	41	45	40	35
	45/30	42	45	30	
45/10	50/50	45	50	50	25
50/10	55/50	50	55	50	
55/10	60/50	55	60	50	43
64/10	70/60	64	70	60	50
80/10	86/60	80	86	60	60

[а] Второе число, выражающее длину шлифованной части, согласно германскому стандарту (DIN) 12242 может быть опущено; тогда, например, шлиф 7,5/25 получает краткое обозначение 7,5.

[б] Обозначения шлифов, соответствующих размерам, указанным в правом столбце графы, дополняются буквой W, например 14,5 W.

сдавленными атмосферным давлением и могут легко лопнуть. Для прочности соединений, осуществляемых при помощи замазок всех сортов, важно, чтобы при подогревании соединительной трубки замазка растекалась. Это имеет осо-

бенно большое значение для металлических соединяемых частей, так как именно в этом случае весьма трудно обнаружить неплотности. Для подогревания мест, соединяемых замазкой, применяют горелку со стеклянной или металлической остроконечной насадкой, дающей маленькое пламя длиной 10—15 *мм* («микропламя Ленарда»).

При соблюдении определенных условий металлы легко и надежно спаиваются со стеклом. Это особенно относится к медным трубкам, которые можно спаивать с обыкновенным тюрингским стеклом. Медную трубку растачивают на конце до толщины стенки 0,1 *мм*, накаливают в горячей части пламени до светло-красного каления, наплавляют на нее стеклянную нить, а на последнюю насаживают затем стеклянную трубку (рис. 3).

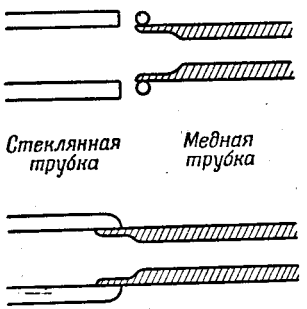


Рис. 3. Спайка медной трубки со стеклянной.

Трубки из твердого фарфора и высокоглиноземистой («шифагоровой») массы можно также спаять и со стеклом дюран. Для этого фарфоровую трубку медленно нагревают в пламени паяльной горелки, затем, добавляя к вдуваемому воздуху кислород, доводят ее до яркокрасного каления и, наконец, вплотную присоединяют к ней также предварительно нагретую трубку из дюранового стекла. Конец одной трубки не следует вставлять в отверстие другой трубки. После непродолжительного пропаивания и выдувания стекла место соединения медленно охлаждают в пламени. Места спая в таких случаях устойчивы даже по отношению к сильным термическим воздействиям (рис. 4.). Следует отметить, что имеются также и керамические трубки с нормальными шлифами (фирма «Staatl. Porzellanmanufaktur», Берлин).

Пользуясь для соединения резиновыми трубками, часто не соблюдают правила, чтобы края стеклянных трубок были кругом оплавлены. В результате оторвавшиеся кусочки резины застревают между стенками резиновой и стеклянной трубок и обусловливают потерю герметичности. Необходимо следить за тем, чтобы резиновые трубки при смазывании их вместо глицерина или масла силиконовой замазкой не затвердевали. Затвердевшие части резиновой трубки срезают. Незначительная потеря кусочка трубки ни в какой степени несравнима с теми



Рис. 4. Спайка трубки из стекла дюран с трубкой из высокоглиноземистой массы.

неприятностями, которые может нанести поломка стеклянной трубки. Если из пробки очень большого диаметра необходимо извлечь запекшийся в ней термометр, трубку и т. п., между стеклянной трубкой и пробкой вводят сильно смоченное глицерином пробочное сверло и многократно извлекают его в процессе сверления, каждый раз добавляя свежий глицерин.

Керамические материалы

Огнеупорные (керамические) материалы, используемые в лабораторной практике, можно разделить по их главным составным частям на 4 группы (табл. 6.)

Таблица 6

ГРУППЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Группа	Главная составная часть	Наименование материала
1	Двуокись кремния	Кварцевое стекло, кварцевый материал
2	Силикат алюминия	Лабораторные сорта твердого фарфора (20—30% Al_2O_3) Шамотовые массы (30—40% Al_2O_3) Муллитовые массы (62—72% Al_2O_3) Массы Марквардта, высокоглиноземистые массы (массы Пифагора), К-массы, силлиманит, силлимантин

Продолжение табл. 6

Группа	Главная составная часть	Наименование материала
3	Высокоплавкие чистые окислы: Al_2O_3; MgO; BeO; ZrO_2; ThO_2	Спекшийся глинозем, альсинт, спекшаяся окись магния, спекшиеся окиси бериллия, тория, циркония
4	Углерод	Электродный уголь, ретортный графит, графит, связанный глиной

Группа 1. При заводском плавлении чистый кварц дает прозрачное кварцевое стекло, а в раздробленном виде—непрозрачный кварцевый материал (гомозил, ротозил). Обработку кварца можно производить так же, как и обработку лабораторного стекла; поэтому в продаже имеется много формованных изделий из кварца такого же типа, как те, которые обычно получают из стекла. Кварцевое стекло обладает еще и следующими преимуществами: устойчивостью по отношению к изменениям температуры, прозрачностью и относительно высокой, хотя и весьма избирательной, стойкостью к химическим воздействиям. Непроницаемость кварцевого стекла в вакууме также превосходит непроницаемость любого керамического материала. Недостатком кварцевого стекла является, прежде всего, его способность к расстекловыванию, т. е. к переходу его метастабильной стеклообразной структуры в кристаллическую структуру кремнезема. Этот процесс, который, раз возникнув, приводит к быстрому механическому разрушению прибора, начинается преимущественно в результате загрязнения кварцевого стекла приставшими извне частичками. Он протекает с заметной скоростью при температурах, превышающих 1000°. Поэтому те части кварцевого прибора, которые впоследствии должны подвергаться нагреванию, не следует после окончательного тщательного промывания (водными растворами или органическими жидкостями, например спиртом или ацетоном) трогать голыми руками, так как уже следы пота (NaCl!) могут вызвать расстекловывание.

При незначительной разнице в давлении верхняя температурная граница возможности применения кварцевого стекла находится около 1250°; однако в вакууме кварцевые приборы уже при температуре 1150° постепенно изменяют свою форму. В результате расстекловывания и появления пластичности кварцевые приборы становятся не пригодными для тех опытов, при проведении которых приходится поддерживать в течение длительного времени температуру выше 1000°.

Группа 2. Материалы этой группы, в основном состоящие из окиси алюминия и кремнезема, выдерживают длительное нагревание при высокой температуре. Они часто отличаются большей проницаемостью для газа, чем чистый кремнезем, хотя отчасти почти приближаются к нему в этом отношении. Газопроницаемость сильно зависит от рабочей температуры и возрастает вместе с ней. Помимо обычного фарфора, для лабораторной посуды различными предприятиями разработаны такие составы, которые обладают более высокой химической стойкостью и более высокой температурной устойчивостью (см., например, сводку на стр. 20 и сл.). Максимально допустимая для применения ряда этих материалов температура возрастает по мере повышения содержания в них окиси алюминия. Обычным «керамическим» способом производства (формовкой и обжигом) можно изготовить только определенные, большей частью стандартные виды применяемого в лаборатории оборудования (прямые трубки, палочки, тигли, чашки, лодочки и т. д.). Глазурь применяется только для фарфора. Устойчивость к изменениям температуры у этих материалов значительно ниже устойчивости чистого кремнезема.

При высоких температурах в химическом отношении эти материалы наименее стойки к щелочным веществам, а также к веществам, обладающим сильными восстановительными свойствами (например, неблагородным металлам). Химическая и термическая устойчивость также возрастают по мере повышения содержания глинозема.

Для особых целей при высоких требованиях к химической стойкости посуду и приборы, изготовленные из материалов групп 2 и 3, снабжают еще внутренней футеровкой из других материалов, которые одни без примесей не пригодны для переработки керамическими методами (например, из MgO, CaO). Так, по данным Гёренса [4], на внутреннюю поверхность можно нанести тесто из смеси, полученной перемешиванием тонко размолотой, слабо обожженной

магнезии и крупно измельченной, сильно обожженной магнезии с насыщенным раствором хлористого магния; затем просушиванием и постепенным нагреванием нанесенную массу можно превратить в хорошо приставшую защитную футеровку из окиси магния. Для получения слоя окиси кальция (который, между прочим, пригоден также и для облицовки железных сосудов) применяется тесто из смеси окиси кальция и нитрата кальция, или, по данным Яндера [W. Jander, Z. anorg. Chem., 138, 321 (1924)], паста из окиси кальция и воды, нанесенная слоем толщиной 0,3—0,4 *см*. Высушивание и последующее нагревание следует начинать от температуры 40°, а затем чрезвычайно медленно доводить массу до температуры каления.

Группа 3. Для проведения синтеза при очень высоких температурах наиболее применимыми оказались сосуды из окисно-керамических масс, которые изготовляются путем спекания возможно более чистых окислов, обладающих очень высокой температурой плавления. Такие массы отличаются значительной огнеупорностью и заметной стойкостью к действию самых различных агентов при высоких температурах. Почти для каждого сплава можно указать наиболее подходящий материал из числа окисно-керамических масс (см. табл. 7—11). Наличие высокой термической и химической стойкости окупает тот недостаток, который связан с ограниченными возможностями придания приборам из керамических материалов желаемой формы.

В табл. 7—11 сведены имеющиеся в настоящее время практические данные, которые могут послужить отправной точкой для выбора тех или других материалов. В этих таблицах приняты следующие обозначения: +++вполне устойчивый материал; ++ почти вполне устойчивый; + слабо поддается действию агентов; — сильно поддается действию агентов; — — очень сильно поддается действию агентов; — — — разрушается.

Группа 4. Здесь речь идет об использовании очень высокой (практически недостижимой) температуры плавления углерода. Имеются отдельные приборы из чистого угля или чистого графита, а также из материала, образующегося при обжиге угля или графита с глинистым связующим веществом; такой материал из-за присутствия добавок отличается меньшей огнеупорностью, чем чистый углерод. Из кусков чистого искусственного угля или графита разных видов можно легко самостоятельно изготовить небольшие приборы.

Таблица 7

СТОЙКОСТЬ ПРИБОРОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ОКИСНО-КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС, К МЕТАЛЛИЧЕСКИМ РАСПЛАВАМ

Металл	Температура, °С	Al_2O_3	ZrO_2	MgO	BeO
Li (H_2)[а]	700	— — —	+ +[а]	— — —	— — —
Na (H_2)	700	+ + +	+ + +		+ + +
K (H_2)	800	+ +	+ + +		+ + +
Cu (окисл.)	1200	+ + +	+ + +	+	
Be (H_2)	1500	— — —			+ + +
Mg (H_2)	800	+ +	+ + +	+ + +	— —
Ca (H_2)	1000	+ + +	—	+	— —
Al (H_2)	1000	+ + +	+ + +	— — —	— —
Si (H_2)	1600	+ + +	+ + +	— — —	— —
Ti (H_2)	1800	+	+	— — —	
Zr (H_2)	1700	—	+ +	+ + +	+ +
Sb	800	+ + +	+ + +		
Bi	600	+ + +	+ + +		
Cr (окисл.)	1900	— — —	— — —		
Cr (H_2)	1900	+ + +	+ +	+ +	
Mn (окисл.)	1600	— — —	— — —	— — —	
Mn (H_2)	1600	+ +	+ +	+	
Fe (окисл.)	1600	— — —	— — —		— — —
Fe (H_2)	1700	+ + +	+ + +	+ + +[б]	
Ni	1600	+ + +	+ + +	+ + +[б]	
Co	1600	+ + +	+ + +	+ + +[б]	
Pb	600	+ + +	+ + +	+ + +	
Pt	1700	+ + +	+ + +	+ + +[б]	
Au	1100	+ + +	+ + +	+ + +[б]	

[а] Только при условии предварительного покрытия тигля расплавленным фтористым литием.

[б] Приборы, для изготовления которых применялись неочищенные окислы, оказались менее стойкими.

Таблица 8

СТОЙКОСТЬ ПРИБОРОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ОКИСНО-КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС, К ЖИДКИМ РЕАГЕНТАМ

Жидкий реагент	Температура, °С	Al_2O_3	ZrO_2	BeO
Концентрированная H_2SO_4	338	++	+	— —
» HCl	110	+	++	—
» HNO_3	122	+	++	+
» HF	120	++	+++	— —
» H_3PO_4		++	++	— —
20%-ный раствор NaOH	103	++	++	++

Таблица 9

СТОЙКОСТЬ ПРИБОРОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ОКИСНО-КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС, К ОКИСЛАМ, ГИДРООКИСЯМ И КАРБОНАТАМ

Реагент	Температура, °С	Al_2O_3	ZrO_2	MgO	BeO	Реагент	Температура, °С	Al_2O_3	ZrO_2	MgO	BeO
Na_2O_2	500	+++	++		++	PbO	900	−−	−−	+++	
NaOH	500	+++	+++	+++	++	Sb_2O_3	850	+++	+++		
KOH	500	+++	++	++	++	Cr_2O_3	1900	−−	−−	−−	−
Li_2CO_3	1000	+++	+++			MoO_3	800	+++	++		−−
Na_2CO_3	1000	+++	+++		+++	WO_3	1600	−	++		−
K_2CO_3	1000	+++	−−			Mn_2O_3	1600				
Cu_2O	1300	+++	+++	+++		Mn_3O_4	1700	Все виды окисно-керамических масс разрушаются			
B_2O_3	1250	+++	−	−−−	++	FeO	1500				
SiO_2	1780	+	++	−−−	−−	Fe_2O_3	1600				
	1900	−−			−−−	P_2O_5	600	++			

Таблица 10

СТОЙКОСТЬ ПРИБОРОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ОКИСНО-КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС, К РАСПЛАВЛЕННЫМ СОЛЯМ

Соль	Температура, °С	Al_2O_3	ZrO_2	Соль	Температура, °С	Al_2O_3	ZrO_2
LiCl	800	+++	+++	K_2SO_4	1200	+++	+++
Li_2SiO_3	1300	+++	+++	CuS	1300	++	++
NaCl	960	+++	+++	Cu_2SiO_4	1400	−−	++[б]
NaCN	700	+++	+++	$MgSiO_3$	1750	−−−	++[б]
NaF	1200	−−−	++	$CaCl_2$	900	+++	+++
Na_2MoO_4	800	+++	+++	CaF_2	1500	−−−	++[в]
$NaNO_3$	600	+++	+++	$Ca_3(PO_4)_2$	1800	+++	
$NaNO_2$	400	+++	+++	$CaSiO_3$	1700	−−−	++
$NaPO_3$	800	+++	+++	$SrCl_2$	1000	+++	+++
$Na_4P_2O_7$	1200	+++	+++	$Sr(NO_3)_2$	800	++	++
Na_2SiO_3	1300	+++	+++	$SrSO_4$	1750	+	++
Na_2SO_4	1150	+++	+++	$BaCl_2$	1100	+++	+++
Na_2SiF_6	1200	−	++[а]	$BaSO_4$	1650	++	+
$Na_2B_4O_7$	1000	+++	+++	$ZnCl_2$	500	+++	+++
Na_2WO_4	700	+++	+++	$ZnSiO_3$	1550	++	−−−
$KHSO_4$	500	+++	++	PbB_2O_4	1300	+++	+++
KCl	1000	+++	+++	$PbSiO_3$	1300	+++	+++
KCN	800	+++	+	$PbSO_4$	1300	++	++
KF	1000	−	++	PbS	1300	++	++
KBO_2	1200	+++	+++	FeS	1350	+++	++
$K_2P_2O_7$	1200	+++	−−				

[а] MgO +++. [б] BeO −−−. [в] MgO −−−; BeO ++.

Таблица 11

ОБЗОР СВОЙСТВ И ПРИМЕНИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ИМЕЮЩИХ БОЛЬШОЕ ЗНАЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ [a]

Материал	Температурный предел применимости, °С	Температура размягчения при давлении 2 кг/см², °С	Температура плавления, °С	Газонепроницаемость	Стойкость при изменении температуры	Средний коэффициент расширения	Плотность	Теплопроводность, ккал/м × × час · град	Химические свойства	Отношение к некоторым другим материалам, указанным в первой графе таблицы	Область применения
Кварц (витреозил) (плавленый SiO_2)	1500	1500	1725	Около 1500	Очень высокая	10^{-6}	2,1	1,08	Выше 1150° расстекловывается. Обладает стойкостью даже при самых высоких температурах ко всем кислотам, за исключением концентрированной H_3PO_4 (при температуре выше 300°) и HF; нестоек к основаниям и основным окислам	Устойчив ко всем упомянутым материалам	Плавка металлических сплавов и кислотных окислов. Алюминий, теллур, магний и марганец разрушают его при высоких температурах
Твердый фарфор глазурованный неглазурованный	1100 / 1300	~1400	1680	Очень высокая	Удовлетворительная	10^{-6}	2,46	1,23 (при 20°)	Обладает хорошей химической стойкостью особенно к большинству кислых плавов, за исключением HF и H_3PO_4, подвергается некоторому разрушению при действии сильнощелочных плавов		Плавка металлов, сплавов и солей до температуры 1250°
Шамот 2005	1500	1540	1850		Почти высокая		2,2				Плавка металлов (сталей)
FR 2107			~1730		То же				Обладает стойкостью к плавам основной стали. Подвергается некоторому воздействию плавов кислой стали		

НК 5	~1750	~1700	~1850		То же		2,4	Высокая	Обладает удовлетворительной стойкостью к щелочным плавам и кислым флюсам		
Силлиманитин R	1600 (1300)	1600	1825	Пористый	Очень высокая			Высокая	Обладает стойкостью к летучей золе и печным газам; восстанавливается при температурах до 1600°, окисляется при температурах 1300°	Не взаимодействует с Al_2O_3. Следует соблюдать осторожность в условиях соприкосновения с основными окислами, особенно с MgO	Изготовление предохранительных трубок, применяемых при измерении температур. Изготовление предохранительных трубок для печей
60	1600			То же	То же				Обладает стойкостью как в восстановительной, так и в окислительной атмосфере		
Масса Марквардта неглазурованная	1700		1825	Пористая	Почти удовлетворительная	10^{-5}			Подобна фарфору, однако отличается более сильными основными свойствами, чем последний		Плавка металлов
К-масса фарфор высокоогнеупорный	1700		~1800	Очень высокая	Превышает стойкость массы Марквардта	10^{-6}	2,46	1,72 (при 20°)	Обладает значительно большей стойкостью к химическим воздействиям, чем фарфор. Отличается более сильными основными свойствами, чем последний		Плавка металлов, сплавов, солей, стекла

Материал	Температурный предел применимости, °С	Температура размягчения при давлении 2 кг/см², °С	Температура плавления, °С	Газонепроницаемость	Стойкость при изменении температуры	Средний коэффициент расширения	Плотность	Теплопроводность, ккал/м×час·град	Химические свойства	Отношение к некоторым другим материалам, указанным в первой графе таблицы	Область применения
Силлиманит 10а	Около 1700		Выше 1800	Полная	Довольно высокая	$\sim 0{,}5 \times 10^{-5}$	2,85	2,4 (в зависимости от температуры)	Обладает значительной стойкостью к плавам, особенно плавам кислотного характера	Совместим со всеми остальными материалами, содержащими алюмосиликаты	Плавка металлов и сплавов (тигель Таммана). Изготовление предохранительных трубок для пирометров
Н	1700		1850	Слабо пористый	Высокая	$\sim 0{,}6 \times 10^{-5}$	~2,3	2,0	Обладает стойкостью к воздействию летучей пыли и компонентов золы		Изготовление внешних трубок для пирометров и несущих трубок для нагревательных спиралей электропечей
Высокоглиноземистая масса (масса Пифагора)	1700	Около 1700	1820	Очень высокая	Почти высокая	10^{-5}	2,9	1,2	Обладает большей стойкостью к химическим воздействиям, чем фарфор; при температурах до 1600° стоек к большинству кислых плавов		Плавка металлов, сплавов, солей и стекла
Спекшийся циркон ($ZrSiO_4$)	1750	1600	Не постоянна	Слабо пористый	Высокая		4	Невысокая	Обладает стойкостью к кислотам; подвергается действию веществ основного характера при высокой температуре	Наименее совместим с BeO, MgO	Плавка металлов и сплавов
Корунд (свя-	1800	1700	Ниже	Пори-	Высокая		3,5	Высокая	Обладает стойкостью	Несовместим	Плавка туго-

занный, спекшийся каолин) (Al_2O_3+ +5% SiO_2)			2000	стый					к щелочам, щелочным и другим металлам, стеклянным и шлаковым флюсам; не поддается также действию хлора, углерода, окиси углерода, водорода, углеводородов и т. п. при самых высоких температурах. Почти не поддается действию сильных минеральных кислот, например HF и H_2SO_4	с ZrO_2, $ZrSiO_4$ и BeO, но хорошо совместим с другими окислами. Следует соблюдать осторожность в условиях соприкосновения с ThO_2 при температурах, превышающих 1500°	плавких металлов и сплавов
Спекшийся глинозем (Al_2O_3)	1850 или даже выше	1750	2050	Высокая	»	10^{-7}—10^{-6}	3,4—3,9	»			
Спекшаяся окись бериллия (BeO)	Выше 2200	2150	2550	»	Очень высокая		2,9	Очень высокая	Обладает стойкостью к веществам щелочного характера, а также к восстановительному действию расплавленных металлов, углерода, окиси углерода и водорода. При температурах, превышающих 1800°, подвергается действию углерода; не совместим с двуокисью кремния	Совместима с ZrO_2 при температурах, не превышающих примерно 1850°; с другими окислами не совместим	Та же
Спекшаяся окись магния (плавленая MgO)	2200	2000	2700	Пористая	Умеренно высокая	10^{-5}	2,8	Высокая	Обладает стойкостью даже при очень высоких температурах к веществам основного характера; нестойка к сильному восстановительному действию углерода при высоких температурах	Наименее совместима с $ZrSiO_4$	» »

Продолжение табл. 11

Материал	Температурный предел применимости, °С	Температура размягчения при давлении 2 кг/см², °С	Температура плавления, °С	Газонепроницаемость	Стойкость при изменении температуры	Средний коэффициент расширения	Плотность	Теплопроводность, ккал/м× ×час·град	Химические свойства	Отношение к некоторым другим материалам, указанным в первой графе таблицы	Область применения
Спекшаяся цирконовая земля (ZrO_2)	2500	1900	2700	Слегка пористая	Незначительная	10^{-5}	5,4	Незначительная	Обладает стойкостью к различным веществам кислого и основного характера при наиболее высоких температурах. Образует карбид с углеродом при высоких температурах	Наименее совместима с Al_2O_3	Плавка тугоплавких металлов и сплавов
Спекшаяся торисвая земля (ThO_2)	2700	1950	3000	Вы сокая	Низкая	Высокий коэффициент расширения	9,2	»	Обладает стойкостью при крайне высоких температурах особенно к веществам основного характера; стойка к восстанавливающему действию высокоплавких металлов. Образует карбид с углеродом при высоких температурах	Сравнительно хорошо совместима со всеми окислами, лучше всего с ZrO_2	Та же
Уголь	Выше 3000	—	Практически не плавится	Пористый	Очень высокая	10^{-6}	Около 1,5	3,5—8	Обладает стойкостью к основным и кислым флюсам, если они не имеют окислительных свойств. При плавлении металлов вызывает незначительное загрязнение поверхности	При смешивании с материалами, содержащими SiO_2, образуется SiC при температурах начиная от 1400°	Плавка силикатов, процессы спекания; получение твердых сплавов, восстановление окислов металлов
Электрографит	Выше 3000	—	То же	—	То же	10^{-6}	1,5—1,7	100 при	Обладает большой стойкостью, под-	Если материал содер-	Та же

								20°	дается действию только окислителей, например воздуха, лишь при температурах начиная от 550°, водяного пара и двуокиси углерода начиная от 900°; обладает стойкостью к металлам, если они не образуют карбидов. Тигли из электрографита более пригодны для плавления, чем угольные, так как в меньшей степени подвержены опасности науглероживания металлов	жит SiO_2, то образуется SiC при температурах, начиная приблизительно от 1300°. Устойчив по отношению к Al_2O_3, BeO, MgO приблизительно от 1800 до 1900°	
Карбид кремния (SiC)	1500		Частично разлагается при температурах выше 1500°	Несколько пористый	» »	$0,5 \times \times 10^{-5}$	2,2	8,5—4,8	Обладает стойкостью к летучей пыли и компонентам золы	Хорошо совместим с материалами, содержащими алюмосиликаты	Пригоден для изготовления внешних трубок пирометров вследствие хорошей теплопроводности
Тигли из графита, смешанного с глиной	Около 1700	1700—1800		При глазуровке почти полная	Превосходная		1,6	Очень хорошая	Подвергается действию основных флюсов. Возможно науглероживание при плавлении железа и никеля при недостаточном количестве углерода. Чтобы избежать этого явления, следует применить тигли с внутренней футеровкой		Плавка всех металлов и сплавов, кроме электрона

[a] Подбор материалов и данные в этой таблице приведены лишь для общей ориентировки; поэтому они ни в каком смысле не являются обязательными, и их ни в коей мере не следует рассматривать как особую рекомендацию в отношении тех или иных определенных материалов.

Металлы

Иногда в качестве материалов, которые применяются для изготовления приборов и которые приходят в соприкосновение с полученными при препаративных работах веществами, применяют также и металлы. Однако в отличие от использования их в промышленности применение в лаборатории ограничивается лишь отдельными случаями. О таких случаях в данной книге упоминается при описании получения ряда препаратов, а также в соответствующих разделах, где освещаются особые условия химии фтора.

Для некоторых целей могут оказаться полезными два важных справочника, которые, впрочем, содержат главным образом сведения, интересные для промышленности: E. Rabald, DECHEMA-Werkstofftabelle, Frankfurt, 1948; F. Ritter, Korrosionstabellen metallischer Werke, Wien, 1937.

Ценные указания можно найти также в книге Эспе и Кнолля [2].

Чистые растворители

ВОДА НАИВЫСШЕЙ ЧИСТОТЫ

См. стр. 80. Для получения дестиллированной и дважды дестиллированной воды в продаже имеется много превосходных приборов.

СПИРТ

Обычный способ обезвоживания спирта негашеной известью, дающий возможность получать 99,5%-ный спирт, вполне пригоден для большинства целей. При более высоких требованиях этот спирт подвергают обезвоживанию кальциевыми стружками путем многочасового кипячения с обратным холодильником. Известный способ обезвоживания известью следует проводить не в круглодонной стеклянной колбе, а в медном перегонном кубе, который можно нагревать на масляной бане до 150°. Только таким образом можно получить бо́льшую часть взятого для обезвоживания спирта, поскольку без сильного нагревания значительная часть его задерживается известью. Приобретение такого куба со съемной крышкой быстро окупается; стеклянные же колбы, как известно, при последующей очистке от приставшей к их стенкам извести часто разбиваются. Еще лучше нагревать спирт с известью в автоклаве до 100° в течение 1—2 час. и затем, открыв вентиль, подвергать его отгонке. Очень быстро можно обезводить спирт кипячением с карбидом кальция. На 1000 *г* спирта берут 175 *г* CaC_2, кипятят в течение получаса с обратным холодильником, добавляют 1 *г* $CuSO_4$, затем кипячение продолжают в течение еще 15 мин., после чего спирт отгоняют (осторожно! Кипятить только на водяной бане, так как в результате образования ацетилида меди может произойти взрыв). Таким способом получают 99,9%-ный спирт. Очень чистый спирт можно получить, обезвоживая его действием металлического магния. По методу Гриньяра небольшое количество спирта (предварительно обезвоженного известью) вливают в снабженную обратным холодильником колбу, в которой находятся магниевые стружки, взятые в несколько большем количестве, чем необходимо для связывания воды, содержащейся в основной массе спирта (считая на MgO). Добавив несколько крупинок иода, спирт нагревают до кипения. После того как устанавливается нормальное течение реакции, в колбу через холодильник медленно приливают остальное количество 96%-ного спирта. Содержание воды в колбе не должно становиться слишком большим, так как в этом случае реакция может прекратиться. Затем производят перегонку. На 1 *л* спирта затрачивается около 75—100 *г* магния. Таким же образом, разумеется, можно обезвоживать и метиловый спирт. Чтобы избавиться от нежелательных сильных толчков при отгонке спирта от извести, необходимо, не прекращая кипячения обезвоженного спирта, сразу же отогнать его через наклонно расположенный холодильник.

ЭФИР

Способы получения абсолютного эфира встряхиванием с хлористым кальцием, выдерживанием над натриевой проволокой или перегонкой общеизвестны. Перекиси, присутствие которых может быть легко установлено при помощи титаносерной кислоты, удаляют, встряхивая эфир в делительной воронке с раствором, содержащим 600 *г* $FeSO_4$, 60 *мл* H_2SO_4 и 1100 *мл* H_2O. После разделения слоев производится перегонка. Количества эфира и раствора должны быть одинаковыми.

Способы очистки других органических растворителей приведены в известных руководствах, содержащих описание методов работы в органической химии*.

Ртуть

Ртуть очищают от механических примесей фильтрованием через кожу, стеклянный нуч с пористой пластинкой или фарфоровый фильтровальный тигель, а также через бумажный

* Например, К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ч. 1. Издатинлит, 1951, стр. 146 и сл.

фильтр, конец которого во многих местах проколот иглой. Растворенные в ртути неблагородные металлы можно удалить, либо встряхивая ртуть с различными окислителями или кислотами, либо продувая через нее воздух; можно, кроме того, комбинировать эти методы, как указано на рис. 5. Очистку ртути рекомендуется также производить путем последовательного встряхивания ее с 5%-ным раствором азотнокислой ртути, с 15—20%-ной азотной кислотой, с очень разбавленным раствором азотной

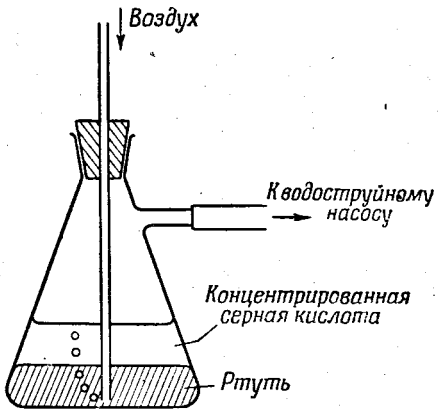


Рис. 5. Очистка ртути.

кислоты и, наконец, с водой. Недавно сообщалось, что весьма эффективной является обработка ртути насыщенным на холоду раствором $KMnO_4$. Для этого ртуть многократно встряхивают со свежими порциями раствора $KMnO_4$ до тех пор, пока цвет раствора не будет оставаться неизмененным в течение полминуты. Затем ртуть промывают водой, дают ей осесть и подкисляют небольшим количеством HNO_3, после чего диспергированные частички соединяются в общую массу жидкой ртути. Вслед за этим полученную ртуть снова промывают, высушивают, нагревая в вакууме, и, наконец, перегоняют.

В продаже имеется большое число целесообразно сконструированных приборов для перегонки ртути. Прибор из иенского стекла, который легко может быть изготовлен и самим экспериментатором, изображен на рис. 6. Его укрепляют на подходящем штативе и параллельно нескольким виткам электрического нагревателя включают маленькую красную контрольную лампочку. После однократного отсасывания газа через кран *1* прибора в последнем сохраняется вакуум в течение продолжительного времени даже в том случае, если в него вместе со ртутью проникли следы газа, так как трубка *2* диаметром, не превышающим 2 *мм*, действует

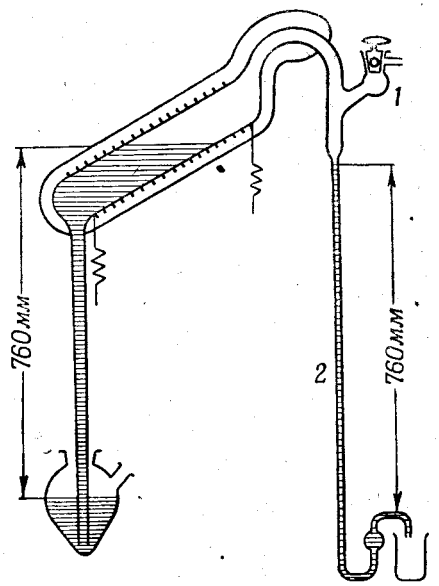


Рис. 6. Автоматическая очистка ртути путем перегонки.

как спускная трубка насоса Шпренгеля. Чистая ртуть не должна при переливании оставлять следа («хвоста»). Для собирания разбрызганной ртути служат ртутные щипцы или ртутная пипетка (рис. 7). Последняя приводится в действие присоединенным к ней вакуумным насосом (водоструйным насосом). При помощи ртутной пипетки разбрызганную ртуть можно удалить даже из щелей.



Рис. 7. Пипетка для ртути.

Замазки и смазочные вещества

Выбор соответствующих замазок и смазывающих веществ требует особенного внимания, тем более что в настоящее время имеется большое число веществ, удовлетворяющих даже предъявляемым к ним специальным требованиям.

СМАЗОЧНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Смазывать приходится, в первую очередь, шлифы и краны. Имеется большое число смазочных материалов, из которых наиболее важными являются следующие.

Жировая смазка Рамзея (фирма «E. Leybolds Nachfolger», Кельн-Байенталь) нашла широкое применение. Существует два сорта этой смазки: «вязкая»—для смазывания нормальных кранов и шлифов и «мягкая»—для кранов и шлифов больших размеров (например, для эксикаторов), а также для работы при низких температурах. Смазка Рамзея удовлетворяет большинству требований препаративной лабораторной техники при работах, проводимых в условиях высокого вакуума. Такую смазку можно составить самостоятельно, смешав парафин, вазелин и сырой каучук (в пропорции от 1 : 3 : 7 до 1 : 8 : 16 соответственно). По способу Ангерера [1], стеклянный стакан, содержащий 300—400 *г* белого вазелина, ставят на паровую баню, затем добавляют к его содержимому несколько пригоршней обрезков каучука, после чего стакан закрывают и оставляют стоять в течение нескольких дней в тепле, до тех пор пока весь каучук не перейдет в раствор. В случае необходимости добавляют еще некоторое количество каучука и немного парафина. Можно получить хорошую, но легко осмоляющуюся смазку для кранов, растопив вместе белый пчелиный воск и обезвоженный ланолин.

Апиезоновые смазки (фирма «Leybold») сравнительно дороги, но, тем не менее, незаменимы при работах, проводимых в условиях высокого вакуума. Давление пара этих смазок при комнатной температуре неизмеримо мало. Они отличаются также довольно большой стойкостью к действию галогенов. Однако вследствие своей значительной текучести апиезоновые смазки легко выдавливаются из пространства между пришлифованными частями, что является недостатком при использовании их для смазывания больших кранов и шлифов. Этого можно избежать, если на верхнюю часть крана или шлифа нанести кольцо из смазки Рамзея, которая благодаря содержащемуся в ней каучуку обладает меньшей текучестью. При этом необходимо только следить за тем, чтобы смазка Рамзея не попала в вакуум. Апиезоновая смазка выпускается в трех различных консистенциях: *P*, *S* и *R*. В большинстве случаев применяется смазка консистенции *S*.

Силиконовая смазка отличается значительной химической стойкостью; применяя ее, удается избежать спекания каучука со стеклом. Давление пара этой смазки при комнатной температуре неизмеримо мало. Этой смазкой можно пользоваться и при довольно высоких температурах. Автор настоящего раздела наблюдал, что краны, на которые нанесена силиконовая смазка, если ими долго не пользоваться, склонны к заеданию. Однако путем нагревания почти всегда легко привести краны в пригодное для работы состояние.

Смазки, не содержащие жиров. В тех случаях, когда шлифы или краны приходят в соприкосновение с органическими растворителями, описанные выше смазочные вещества не применимы. Вместо них можно пользоваться смесью глицерина и расплавленного сахара. Капсенберг рекомендует растирать в фарфоровой чашке 25—35 *г* декстрина, постепенно прибавляя к нему 35 *мл* глицерина, а затем, помешивая, подогревать все вместе на голом огне до получения медообразной мази. Последняя должна быть дважды доведена нагреванием до вспенивания и, наконец, профильтрована через вату. Сохранять смазку следует в склянке с притертой пробкой. Эта смазка отличается гигроскопичностью и немного большей вязкостью, чем вазелин.

Хлоростойкие смазки для кранов могут быть получены хлорированием смеси парафина и стеарина при 150° с последующей обработкой ее хлористым нитрозилом. При более высоких температурах, по некоторым данным, в качестве смазывающего средства можно применять также и октохлорнафталин. Апиезоновые смазки являются достаточно хлоростойкими также и без предварительной обработки.

ОБРАТИМЫЕ ЗАМАЗКИ

Замазки должны иметь низкое давление пара и не быть слишком хрупкими.

Пицеин [фирмы: «New York-Hamburger Gummiwaren Company», Гамбург или «Leybold», Кельн]. Обладает давлением пара около 10^{-4} *мм* рт. ст. (при 20°); в продаже имеется два сорта: пицеин 80 и пицеин 105. Применим при температурах до 60°; легко растворим в бензоле и толуоле.

Белый сургуч [фирмы: «J. G. R. Liliendal», Нейдитендорф (Тюрингия) или «Leybold», Кельн]. Обладает давлением пара 10^{-3} *мм* рт. ст. (при 20°); применяется при температурах приблизительно до 50°; растворим в спирте.

Замазка Крёнига для стекла. Белый пчелиный воск и канифоль смешивают в соотношении 1 : 4 и растапливают, после чего смесь выливают в формы (цилиндрические). Соотношение 1 : 4 в особых случаях можно изменять до 1 : 1. Замазка растворяется в бензоле и нитробензоле.

Оппанол. Бесцветен. Встречается с различными значениями вязкости. Должен обладать давлением пара около 10^{-3} *мм* рт. ст. (при 20°). Хрупким не становится даже при —60°.

Воск V (фирма «Leybold»). Является специальным воском для работ в вакууме.

ЗАМАЗКИ, ПРИГОДНЫЕ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Хлорид серебра. Т. пл. 455°. Хорошо прилипает к стеклу, кварцу и металлам. Мёнх рекомендует понижать температуру его плавления путем добавления TlCl. Смесь из 27,2 *г* TlCl и 18,2 *г* AgCl плавится при 210°. При еще более низкой температуре плавится смесь из 3 *г* TlCl, 4 *г* AgCl и 6 *г* AgJ (т. пл. 131°) [R. O. Herzog, H. M. Spurlich. Z. phys. Chem., **1931** (Bodenstein-Festband), 241].

Сплавы. Сплав Вуда, сплав Розе (см. раздел «Сплавы», стр. 841). Сплав, состоящий из 40 частей Bi, 15 частей Hg, 25 частей Pb, 10 частей Sn и 10 частей Cd должен особенно хорошо прилипать к стеклу.

НЕОБРАТИМЫЕ ЗАМАЗКИ

Замазка из глицерина и свинцового глета. Глицерин по возможности тщательно обезвоживают, нагревая его до высокой температуры; обезвоживают также и свинцовый глет, который предварительно нагревают до температуры 200—400°. После охлаждения 20 *г* свинцового глета смешивают с 5 *мл* обезвоженного глицерина. Поверхности, подлежащие соединению при помощи замазки, предварительно протирают глицерином. Затвердевание продолжается около получаса. Замазка выдерживает нагревание почти до 300°.

Замазка из жидкого стекла. Смеси жидкого стекла с полевым шпатом или тальком можно применять и при очень высоких температурах. Смесь приготовляют в виде густой кашеобразной массы; соединенные ею части просушивают сначала на воздухе, а затем медленно в сушильном шкафу. Замазка выдерживает нагревание до очень высоких температур.

Замазка из окиси цинка. Смесь окиси цинка и раствора хлористого цинка в течение нескольких минут превращается в весьма твердую массу. К замазкам из окиси цинка относится также и «зубной цемент», который можно приобрести в магазинах, торгующих зубоврачебными товарами. Он состоит из твердого и жидкого компонентов и затвердевает через несколько минут после смешивания. Особое преимущество зубного цемента заключается в том, что при затвердевании массы объем ее не изменяется.

Бакелитовые замазки. Склеенные бакелитовым лаком части нагревают затем в сушильном шкафу. При этом получается очень твердая масса. В качестве замазки можно применять также смесь бакелита с тальком, отмученным мелом или каолином.

В заключение можно было бы указать на различные виды замазок, применяемых в домашнем быту. Однако все эти замазки невозможно перечислить; многие из них часто оказываются весьма пригодными и в лаборатории.

Высокие температуры

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР ПУТЕМ СЖИГАНИЯ ВЕЩЕСТВ

В лаборатории обычно, за немногими исключениями, применяются только газовые горелки самых различных типов. Они дают возможность нагревать небольшой тигель до 700—800°, а при применении винклеровской насадки из глины повысить температуру еще на 100°. Для получения еще более высоких температур служат общеизвестные паяльные горелки, в которых необходимое давление воздуха создается водоструйным или электрическим нагнетательным насосом. Очень горячее пламя можно получить, добавляя к нагнетаемому воздуху кислород через Т-образную трубку. В продаже имеются заслуживающие рекомендации горелки с точной регулировкой добавляемого к воздуху кислорода. Здесь не рассматриваются многочисленные конструкции газовых печей, самой известной из которых является печь Рёслера. Весьма эффективны печи, изготовленные по принципу Шнабеля (сгорание без пламени на устойчивых к действию высокой температуры теплоприемниках). Такую модель описал, например, Д'Анс [J. D'Ans, Chem. Fabr., **3**, 41 (1930); E. Ryschkewitsch, ibid., **3**, 61 (1930); Th. Diekmann, E. Houdremont, Z. anorg. Chem., **120**, 129 (1922)]. Эта печь заполнена расплавленной окисью магния и содержит муфель из окиси циркония. Для ее нагревания применяют сжатый газ (0,35 *amu*) при давлении воздуха 0,2 *amu*. В печи может быть достигнута температура до 2000° (рис. 8). Смеси кислорода с керосином также дают возможность получать очень высокие температуры (до 2600°) [H. v. Wartenberg, Z. anorg. Chem.,

176, 347 (1928)]. При применении жидкого пропана, выпускаемого промышленностью в стальных баллонах, требуются особые горелки с узкой насадкой, так как в данном случае этот газ находится под очень высоким давлением (500 *мм* вод. ст.). Его теплотворная способность значительно выше теплотворной способности светильного газа. Для применения пропана

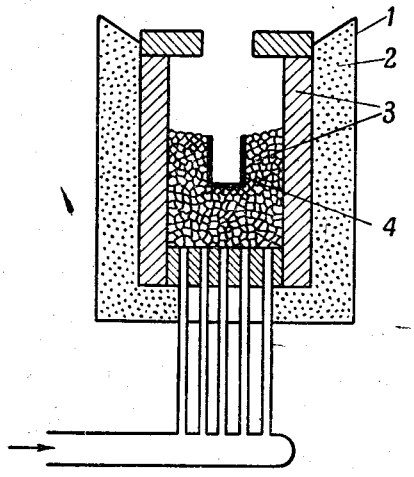


Рис. 8. Печь для беспламенного сжигания.

1—кожух из листового железа; *2*—шамот; *3*—плавленая окись магния; *4*—двуокись циркония.

в паяльных горелках последние должны иметь специальную конструкцию, так как скорость сгорания пропана ниже скорости сгорания светильного газа. Для стеклодувных работ пропановое дутье едва ли применимо, так как в этом случае трудно получить маленькие острые язычки пламени. Установки, в которых используется пропан, должны обладать значительно большей герметичностью, чем те, в которых сжигается светильный газ, так как при давлении, увеличенном в десятки раз, малейшая негерметичность может привести к заметной утечке газа. В связи с этим следует применять специальные краны и особые устройства для понижения давления в сосудах.

Ацетилен в лабораторных горелках обычно не применяется. Специальные печи, снабженные горелками, питаемыми ацетилено-кислородной смесью, напротив, дают очень высокие температуры (до 3200°).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАГРЕВАТЕЛИ

Электрические нагревательные приборы находят в лаборатории все более и более широкое применение для тех целей, для достижения которых до сих пор пользовались только горелкой Бунзена. В лабораториях широко применяют различные плитки, колбонагреватели и т. п. Их особое преимущество в противоположность горелкам Бунзена заключается в равномерном нагревании, не изменяющемся при небольшом движении воздуха. Для регулировки энергии (см. стр. 39) устанавливают небольшие и относительно дешевые приспособления, обеспечивающие регулировку нагревания. Их работа основана на периодическом выключении тока, причем интервалы этого выключения обозначены на поворотной головке. Конечно, применяются и регулировочные трансформаторы, а также и регулировочные сопротивления (применение последних, однако, сопряжено с потерями энергии). Особо следует упомянуть о разнообразных погружаемых в жидкость кипятильниках из кварцевого стекла, которые в последнее время применяются при химических исследованиях, а также о кварцевых радиационных нагревателях, которые служат для испарения жидкости без потерь, путем облучения ее поверхности, о песчаных и водяных банях с электрическим нагревом и об изготовленных из стеклянной ткани колбонагревателях типа нагревательных подушек. Они изготовляются для лабораторных целей и называются «обогревательными кожухами» или же «электронагревательными рубашками». Последние особенно удобны при работах с огнеопасными органическими растворителями; они изготовляются различных размеров.

Электрические тигельные печи очень хорошей конструкции поступают в продажу по низкой цене и настолько широко известны, что описывать их здесь излишне. Электрические трубчатые печи часто изготовляются в лаборатории самим экспериментатором, так как они должны обычно соответствовать различным специальным целям, для которых не всегда пригодны печи имеющихся в продаже типов. При правильном выборе размеров таких печей можно избежать потерь энергии и лишнего расхода материалов. Особенное внимание следует обращать на их хорошую теплоизоляцию; это особенно важно в летнее время и не только по соображениям экономии энергии.

В зависимости от материала, из которого изготовлен нагревательный элемент, различают:

1) печи с проволочным элементом сопротивления;

2) печи с силитовыми стержнями или силитовыми трубками;

3) трубчатые печи с угольными нагревателями;

4) специальные печи (иридиевые или вольфрамовые трубчатые печи, высокочастотные печи, катодно-лучевые печи, вакуумные печи и т. п.).

ПЕЧИ С ПРОВОЛОЧНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Нагревательным элементом служит проволока или лента из специального сплава (нихрома, кантала, мегапира и т. п.*), платиновая проволока или лента или же молибденовая проволока.

Приобретение платиновых печей вследствие их высокой стоимости в настоящее время затруднительно. Их применение необходимо, когда требуется для специальных целей при небольших размерах нагревательного прибора получить высокую равномерную температуру. В таких случаях изготовляют печи с внутренней спиралью. Способ изготовления таких печей описывается ниже. Печи с нагревательными элементами из нихрома, кантала, мегапира и т. п. изготовляются следующим образом.

После того как в соответствии с назначением печи выбраны ее размеры, подбирают необходимую трубку, на которую наматывают нагревательный проводник. При температурах ниже 500° применяют алюминиевые трубки. До 600—700° пользуются стальными трубками. При более высоких температурах можно пользоваться только керамическими трубками. Металлические трубки гарантируют равномерное распределение тепла в печи. Для изготовления керамических трубок применяют неглазурованный фарфор, высокоглиноземистую массу (массу Пифагора), К-массу, силлиманит, силлимантин и спекшийся глинозем. Последний применяют для работ при очень высоких температурах. Особенно хорошие печи, обладающие тем преимуществом, что они прозрачны, изготовляются для не очень высоких температур по методу Фрике [R. Fricke, F. R. Meyer, Chem. Ztg., **66**, 53 (1942)] из отрезка стеклянной трубки (иенское стекло, супремакс), на которую непосредственно наматывают с некоторым натяжением нагревательную проволоку. Обмотка упрощается, если трубка имеет винтовую нарезку, в которую укладывается проволока.

Для определения длины и поперечного сечения нагревательного проводника сначала измеряют поверхность трубки; затем при наличии теплоизоляции среднего качества вычисляют, пользуясь описанным ниже эмпирическим правилом, необходимую для достижения заданной температуры теплопроизводительность.

Эмпирическое правило: для нагревания до 300° требуется мощность 20 *вт/дм*^{2}, затем на каждые 100° (до 700°) еще по 20 *вт/дм*^{2}; таким образом, для 700° мощность составляет 100 *вт/дм*^{2}. Между 700 и 1100° на каждые 100° требуется по 30 *вт/дм*^{2}; между 1100 и 1300°—по 40 *вт/дм*^{2}, между 1300 и 1600°—по 50 *вт/дм*^{2} и свыше 1600°—по 60 *вт/дм*^{2} на каждые 100° (следовательно, для достижения 2000° требуется мощность 700 *вт/дм*^{2}). Зная напряжение в сети, можно определить необходимую силу тока, причем для расчета следует принять напряжение, пониженное против напряжения сети на 10%. После этого вычисляют омическое сопротивление проволоки, а также приблизительную ее длину. Для небольших печей расстояние между витками равно приблизительно 1 *мм*; таким образом, можно считать, что на каждые 2 *мм* длины трубки укладывается приблизительно один виток. Следовательно, длина проволоки определяется длиной окружности трубки. Поскольку сопротивление большинства нагревательных проводников равно 1 *ом/мм*^{2} сечения, то таким образом устанавливают и сечение самого провода. Такой ориентировочный расчет вполне достаточен для лабораторных целей.

Ниже приводится расчет небольшой лабораторной трубчатой печи. Печь с трубкой диаметром 2 *см* и длиной 30 *см* при напряжении 220 *в* должна давать температуру 900°. Как указано выше, для надежности и возможности регулирования в основу расчета следует положить напряжение, которое на 10% ниже напряжения сети (т. е. 200 *в*). Поверхность нагрева составляет 2 *дм*^{2}. Согласно указанному эмпирическому правилу, мощность для достижения температуры 900° должна быть 320 *вт*. Следовательно, при напряжении 200 *в* сила тока равна 1,6 *а*. Чтобы при напряжении 200 *в* получить ток 1,6 *а*, проводник должен иметь сопротивление 200/1,6=125 *ом*. Если расстояние между витками 2 *мм* и длина трубки 30 *см*, то по расчету необходимо 150 витков, т. е. при длине окружности трубки 6 *см* потребуется 9 *м* проводника. При максимальной нагрузке для проволоки обычного типа (хронин, нихром) принимают, что на 0,1 *мм* диаметра провода приходится около 0,6 *а* (проволока диаметром 1 *мм* выдерживает 6 *а*). Сопротивление такой проволоки (хронин, нихром) порядка 1,3 *ом/мм*^{2} на 1 *м* обычно указывается на катушке. О сопротивлении наиболее употребительных проволок для электрических элементов см. в книге Д'Анса (D'Ans, Lax, Taschenbuch f. Chemiker und Physiker, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1949). При диаметре 0,3 *мм* требуется проволока длиной 9 *м*. Такую проволоку следует наматывать на трубку, выдерживая расстояние между витками 2 *мм*.

Если спираль сделана из платиновой проволоки, то следует принимать во внимание ее

* Например, фирмы «Heraeus-Vakuumschmelze», Ханау, и «Rheinische Feindraht-Industrie», Бергнейштад.

высокий температурный коэффициент сопротивления. Сопротивление платины при 1000° в 3—4 раза больше, чем при комнатной температуре. Поэтому платиновые печи всегда следует нагревать медленно, постепенно выключая введенное в цепь дополнительное сопротивление. В противном случае имеется опасность, что печь перегорит вследствие неравномерной теплопередачи от проводника к стенке печи.

Установив длину нагревательного проводника, можно начинать намотку. Для печей, предназначенных для работы при температуре ниже 1000°, трубку рекомендуется обернуть предварительно слоем влажной асбестовой бумаги и высушить ее. В печах, работающих при более высокой температуре, проволока непосредственно наматывается на трубку. Начальная часть проволоки, для прочности скрученная из нескольких концов, закрепляется либо при помощи петли, либо, что лучше, при помощи клеммы, укрепленной на трубке. Так же закрепляется и конец обмотки. Для печей, предназначенных для работы при температуре до 1000°, для обмазки готовится кашеобразная масса из смеси талька с жидким стеклом, а для более высоких температур— из «изоляционной массы 250» (фирма «Haldenwanger») или из смеси равных частей магнезии, не содержащей карбоната, глинозема, не содержащего SiO_2 и воды; такой массой покрывают спираль слоем толщиной 1 *мм* (изоляционные массы, содержащие свободную кремневую кислоту, при высокой температуре довольно быстро разрушают проводник). После высушивания на воздухе спираль помещают в сушильный шкаф и, наконец, нагревают током. После этого нагревательную трубку вкладывают в другую более широкую трубку или в жестяную коробку. Промежуток заполняют магнезией или инфузорной землей. Очень практичен также так называемый «диатомитовый камень»* или огнеупорный «легкий камень», которые можно достать на предприятиях, изготовляющих огнеупорные изделия**. Эти камни можно очень легко разрезать для получения кусков нужного размера или приобрести в готовом виде в различных формах. Для печей хорошей изоляцией может служить также асбестовый картон, проклеенный жидким стеклом. Для более низких температур достаточной изоляцией служит обмотка из нескольких слоев асбестового шнура. Концы проволоки выводятся через керамические изоляционные бусы (приобрести можно на электротехнических предприятиях). Вместо проволочной спирали очень целесообразно применять ленточную. Для равномерного распределения температуры в печи (концевые части печи, естественно, всегда имеют более низкую температуру, чем средняя часть) обмотку на концах трубки рекомендуется делать гуще, чем в середине. Поскольку установить точно расстояние между витками трудно, на концах печи делают еще дополнительную вспомогательную спираль с отдельной регулировкой.

* Фирма «Grünzweig u. Hartmann», Людвигсхафен.

** Например, фирмы: «Heinr. Koppers G. m. b. H.», Дюссельдорф-Хердт; «Dr. C. Otto u. Co. G. m. b. H.», Бохум; «Didier-Werke A. G.», Висбаден и Дуйсбург; «Pfalzische Chamotte- und Tonwerke», Айзенберг (Пфальц), и др.

ПЕЧИ С ВНУТРЕННЕЙ ОБМОТКОЙ

Изготовление таких печей не так сложно, как это кажется. Если в качестве нагревательного элемента применяют платиновую проволоку, то в основу расчета ее длины следует принять значение сопротивления при максимальной температуре. Для изготовления такой печи вытачивают круглый деревянный стержень приблизительно требующегося диаметра (тоньше на 1—2 *мм*) и разрезают его вдоль двумя разрезами, как показано на рис. 9. Потом

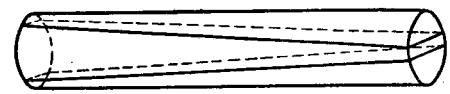


Рис. 9. Деревянный стержень для изготовления печей с внутренней обмоткой.

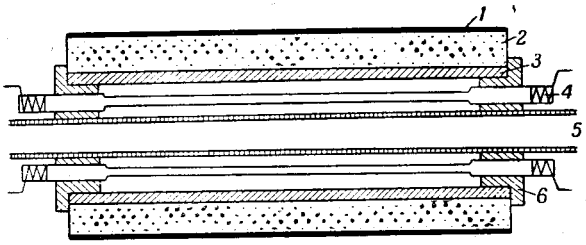
разрезанные части стержня складывают вместе, обертывают их слоем папиросной бумаги и обматывают виток к витку тонким шпагатом.

На этот слой накладывают еще несколько слоев папиросной бумаги и, наконец, пропитав слегка маслом прокладку из папиросной бумаги, наматывают на нее платиновую проволоку. Полученный слой обмазывают затем изоляционной массой 250 или массой Марквардта и высушивают. После высушивания повторяют обмазку и во влажном состоянии вкладывают стержень в подходящую фарфоровую трубку, причем все промежутки по возможности заполняют изоляционной массой. Все это высушивают сначала на воздухе, потом окончательно в сушильном шкафу. Затем осторожно вытягивают шпагат и, вытащив клинообразную часть деревянного стержня, удаляют его. Потом еще раз хорошо высушивают и осторожно и очень медленно на-

гревают до тех пор, пока не выгорит папиросная бумага. Наконец, печь снова охлаждают, обмазывают ее внутри также изоляционной массой и после полного высушивания еще раз осторожно нагревают. Аналогично тому, как это описано выше, можно вмонтировать нагревательную спираль в любую теплоизоляцию. Такие печи можно в течение продолжительного времени вполне надежно применять для температур до 1500°, тогда как платиновые печи с внешней обмоткой не выдерживают в течение долгого времени температуру выше 1250°.

СИЛИТОВЫЕ ПЕЧИ

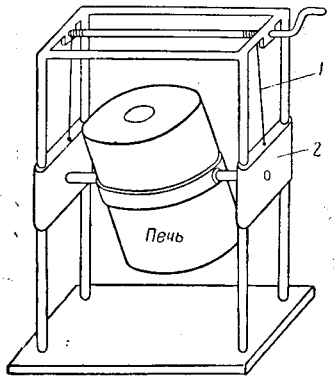
Печи с силитовыми нагревательными элементами отличаются несравненно большей прочностью, хотя и хуже поддаются регулированию и не столь экономичны, так как в них не удается добиться полной теплоизоляции. Их обычно



Р и с. 10. Силитовая печь.

1—внешний кожух (из жести); *2*—изолирующая среда (мелкие куски шамота, магнезия, кизельгур); *3*—защитная трубка (шамот); *4*—силитовые стержни; *5*—внутренняя трубка (силлиманит, высокоглиноземистая масса); *6*—крышки с отверстиями для внутренней трубки и силитовых стержней.

конструируют с силитовыми стержнями* в качестве нагревательных элементов, но употребляются также и силитовые трубки (винтообразно надрезанные для увеличения сопротивления). Их можно применять для температур до 1350°, а на короткое время и для температур до 1450°. Очень важно наличие хороших контактов на концах нагревательного элемента. Обычно силитовые стержни поступают в продажу с прочно намотанной на концах проволокой или с жестяными хомутиками для присоединения. Силитовые печи можно легко изготовить и самому экспериментатору, так как подходящие крепления, трубки и внешние кожухи можно приобрести в готовом виде на предприятиях технического фарфора (фирма «Haldenwanger, Staatliche Porzellanmanufaktur») (рис. 10). При работе с силитовыми печами следует иметь в виду, что силит как неметаллический проводник при высокой температуре имеет меньшее сопротивление, чем в холодном состоянии. Поэтому такие печи следует нагревать медленно, пользуясь регулировочным сопротивлением или



Р и с. 11. Подставка для опрокидывания электрической печи.

1—проволочный тросик; *2*—ползунок.

регулирующим трансформатором и амперметром, и по мере повышения температуры снижать напряжение, чтобы сила тока не превысила допустимую величину. Лучше всего включать в цепь автоматический предохранитель.

При монтаже электрических печей целесообразно применять такую конструкцию, при которой печь можно было бы вращать и устанавливать наклонно. Фирма «Heraeus» в Ханау выпускает печи, снабженные такими подставками. Они позволяют устанавливать печь на разной высоте и в разных положениях и очень удобны для многих работ (рис. 11).

ПЕЧИ С МОЛИБДЕНОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ

Эти печи применяются при температурах до 1500°. Для предохранения нагревательной обмотки от перегорания через печи непрерывно приходится пропускать слабый ток газа [водорода, водяного газа ($CO+H_2$), смеси азота с водородом]. Работу таких печей очень легко регулировать и в них можно создать хорошую теплоизоляцию. Изготовить такую печь самостоятельно чрезвычайно трудно*.

ПЕЧИ С УГОЛЬНОЙ ТРУБКОЙ

В этих печах нагревательным элементом является угольная трубка. В связи с незначитель-

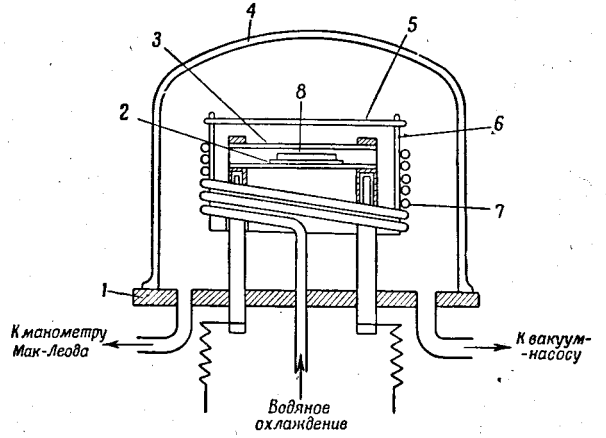
* Фирмы: «Gesiwid G. m. b. H.», Эрланген, «SAG Siemens-Plania Elektrotechnische AG», Берлин-Лихтенберг.

* Эти печи поставляет, например, фирма «W. C. Heraeus», Ханау.

ным **сопротивлением** их называют также печами короткого **замыкания**. Конструкторами печи являются Нернст и Тамман. Крупные модели **таких** печей применяются в технике, а поэтому **они** имеются и в продаже*. Изготовлять такие печи самому экспериментатору нецелесообразно, так как наиболее дорогой их частью является трансформатор, необходимый вследствие низкого сопротивления угольной трубки. Для нагрева печей требуется ток от нескольких сот до 1000 *а* при напряжении около 10 *в*. Удобной конструкцией печи является такая, которая позволяет быстро осуществлять замену угольных трубок, продолжительность работы которых при высоких температурах не велика. При помощи таких печей можно легко достигнуть температур выше 2000°. Внутри трубки всегда существует восстановительная атмосфера. В тех случаях, когда это нежелательно, следует применять вставную трубку (при температурах до 2000°—из спекшегося глинозема; при более высоких температурах—из спекшейся окиси бериллия или двуокиси тория; окись магния в этих условиях восстанавливается).

ПЕЧИ С ВОЛЬФРАМОВЫМИ ТРУБКАМИ

В печах с вольфрамовыми трубками достигается температура до 3000°. Для предохранения от окисления, а также для улучшения



Р и с. 12. Печь с вольфрамовой трубкой.

1—латунная плита; *2*—вольфрамовая пластинка; *3*—вольфрамовая трубка; *4*—стеклянный колокол; *5*—отвинчивающаяся крышка; *6*—медный кожух; *7*—медный змеевик; *8*—проба.

теплоизоляции такие печи применяют в условиях вакуума. Как пример опишем одну из печей новой конструкции (рис. 12), пригодную для различных случаев применения.

На солидном латунном основании, покрытом сверху большим стеклянным колоколом на двух прочных латунных подставках, из которых одна изолирована от основания, укреплена вольфрамовая трубка в надежных, выложенных молибденом гнездах. Вся эта конструкция находится в коробке из листовой меди, обвитой припаянным к ней змеевиком водяного охлаждения. Через латунное основание проходят еще две трубки, присоединенные к манометру Мак-Леода и к вакуум-насосу. Трубка насоса должна иметь достаточно большой диаметр. В такой печи при ваккуме 10^{-5}—10^{-6} *мм* рт. ст., напряжении 10 *в* и силе тока порядка 1000 *а* температура достигает 3000° [H. Bückle. Z., Metallforschung, **1**, 53 (1946)].

ПЕЧИ ПРОЧИХ ТИПОВ

Печи с иридиевыми трубками описаны Вартенбергом. В связи с тем что иридий заметно испаряется при высокой температуре, трубки у этих печей должны быть покрыты внутри керамической массой [H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem., **15**, 708 (1909)]. Небольшие печи с нагревательными трубками из массы, применяемой для изготовления стержней Нернста (Nernststiftmasse), описаны у Тингвальдта [Tingwaldt, Phys. Ztschr., **36**, 627 (1935); **37**, 471 (1936)]. Катоднолучевые печи описаны у Вартенберга [H. v. Wartenberg, Ber. dtsch. chem. Ges., **40**, 3287 (1907)], у Тиде [Tiede, Z. anorg. Chem., **87**, 129 (1914)], а также у Гердиена [Gerdien, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, **3**, 226 (1923)]. В индукционных печах нагрев осуществляется токами высокой частоты; см., например, модель Штейнхауза и Куссмана [W. Steinhaus, A. Kussmann, Z. Metallkunde, **19**, 346 (1927)]. В дуговых печах (например, в печи Муассана) трудно точно регулировать температуру, а поэтому их применяют только в особых случаях. Однако в этих печах можно получить такую высокую температуру, которая недостижима никаким другим путем [I. Steiner, Z. Elektrochem., **47**, 582 (1941)]. Скарпа [O. Scarpa, Chim. et. Ind., **57**, 371 (1947)] описывает дуговую печь, которая позволяет достигнуть температуры 5000° K.

Широкое применение нашли также «криптоловые» печи, где нагревательным элементом служит зерненый графит [S. Stähler, Arbeitsmeth., Bd. **1**, S. 414; St. Reiner, Chem. Fabr., **3**, 101 (1930)]. В лабораторных условиях высокие

* Фирма «Gebr. Ruhstrat. A. G.», Геттинген.

температуры можно получить также, концентрируя в одной точке солнечные лучи при помощи большого параболического (зажигательного) зеркала [F. Trombe et al., C. R., **223**, 317 (1946); **226**, 83 (1948)].

Низкие температуры

Для получения температур ниже точки плавления льда в охлаждающих банях или криостатах применяют охлаждающие смеси с сухим льдом (твердой двуокисью углерода) или жидкий воздух.

Во многих охлаждающих смесях используется лед. Существенное значение имеет хорошее измельчение его, которое можно производить либо в специальной ледяной мельнице, либо, что проще, деревянным молотком на плоской бетонной плите размером 40×40 *см*, обшитой деревянными бортами, укрепленными на деревянных рейках высотой 10 *см*. Даже при наличии ледяной мельницы лед рекомендуется предварительно раскалывать деревянным молотком. Не следует, как часто делают, в мельницу класть большие куски льда и потом в случае необходимости измельчать их там деревянным молотком. Этим можно вызвать преждевременную поломку самой прочной мельницы.

Составы охлаждающих смесей со льдом:

3 части льда+1 часть поваренной соли (температура −21°)

3 части льда+2 части $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (температура от −27 до −30°)

2 части льда+3 части $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (температура −40°)

2 части льда+1 часть концентрированной HNO_3 (температура −56°)

При применении последних двух смесей указанных температур можно достичь только в том случае, если $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ или концентрированную HNO_3 предварительно охладить льдом. Во всех случаях необходимо, чтобы лед и соль были хорошо измельчены и перемешаны. Если нет льда, то можно работать со смесью NH_4NO_3 и воды (1 : 1; охлаждение от +10 до −20°) или KCNS и воды (2 : 1, охлаждение от +10 до −25°).

Еще более низкие температуры можно получить при помощи продажной твердой двуокиси углерода (сухого льда). Сухой лед легко поддается измельчению в мельнице. Его можно получить быстрым выпусканием двуокиси углерода из баллона. Для этой цели к выпускному патрубку баллона крепко привязывают прочный парусиновый мешок (практически полезно на резьбу баллона навинтить дополнительный короткий патрубок) и по возможности полностью открывают вентиль перевернутого вниз горлом баллона. Двуокись углерода с сильным шипением стремительно выходит в мешок; в это время рекомендуется сильно ударять по мешку, чтобы на его стенках не отлагалась твердая двуокись углерода, которая может закупорить поры ткани. Удобнее в этом случае пользоваться деревянным цилиндрическим сосудом с навинчивающейся крышкой вместимостью около 0,75 *л* (рис. 13). На крышке по окружности имеется желобок; диаметр отверстия крышки равен внутреннему диаметру деревянного сосуда. К кольцеобразному желобку прикручивают проволокой парусиновый мешок пирамидальной формы. Узкий конец парусинового мешка прикрепляют к металлической трубке, впаянной в гайку, которую можно привинчивать к патрубку баллона. Применение этого небольшого приспособления понятно без дополнительных разъяснений. «Снег» из двуокиси углерода можно легко извлечь из деревянного сосуда, отвинтив крышку. Твердую двуокись углерода в кусках сохраняют в латунном сосуде или тканевом мешке, помещаемом в большой сосуд Дьюара. Ввиду того что большие дьюаровские сосуды очень хрупки, мешок или сосуд с кусками двуокиси углерода нужно вынимать и опускать обратно в сосуд Дьюара с большой осторожностью.

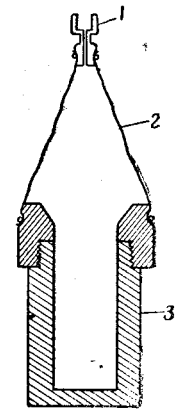


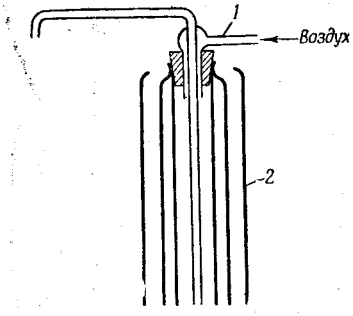
Рис. 13. Деревянный сосуд для получения сухого льда.
1—присоединение к баллону с двуокисью углерода; *2*—парусиновый мешок; *3*—деревянный цилиндрический сосуд.

Твердую двуокись углерода ввиду ее плохой теплопроводности применяют в смеси с подходящими жидкостями. Эфир в данном случае неприменим вследствие его легкой воспламеняемости. Рекомендуется пользоваться ацетоном, древесным спиртом или трихлорэтиленом.

Жидкий воздух можно найти во многих больших городах; выпускаются также небольшие лабораторные приборы для получения жидкого воздуха. Для его перевозки имеются в продаже специальные сосуды разных размеров*. Из этих сосудов жидкий воздух разли-

* Например, сосуды фирм «Sprengluftgesellschaft», Хёльридельскрейт; «Kurt Kraatz», Берлин-Темпельхоф.

вают, либо наклоняя сосуд (опрокидываемые сосуды), либо, что лучше, при помощи небольшого, изображенного на рис. 14 сифона, который может быть изготовлен каждым стеклодувом. Необходимое давление для перекачивания значительных количеств жидкого воздуха создается при помощи резиновой груши. Лучше всего пользоваться дьюаровскими сосудами из иенского стекла. Они дольше сохраняются и поэтому обходятся дешевле, чем «термосные

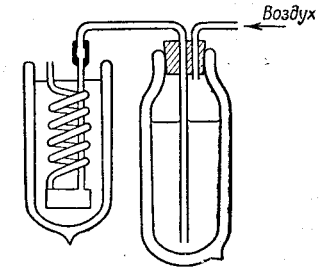


Р и с. 14. Приспособление для переливания жидкого воздуха из сосудов Дьюара, которыми пользуются при перевозке.
1—резиновая трубка; *2*—сосуд для оксиликвитов.

колбы» легко дающие трещины. Когда приходится пользоваться сосудом Дьюара из обыкновенного стекла, то неизбежные поломки в значительной степени уменьшаются, если предварительно промыть сосуд спиртом и медленно охладить. Никогда не следует разливать жидкий воздух непосредственно из крупных сосудов Дьюара и из сосудов, изготовленных из простого стекла; их нужно опорожнять при помощи черпака. Такой черпак можно изготовить, припаяв к латунному стакану диаметром 40 *мм* и высотой 60 *мм* латунную проволоку длиной 40 *см* и толщиной 3 *мм*. При опорожнении небольших термосных колб к внутренней стороне горла прикладывают влажный фильтр, примерзающий к стеклу, и затем быстро разливают жидкий воздух. Сосуды Дьюара из иенского стекла можно опорожнять и без этих предосторожностей, однако для равномерного охлаждения верхнего края их при этом необходимо медленно поворачивать. Во всех случаях жидкий воздух необходимо выливать возможно быстрее. По окончании исследований жидкий воздух из всех сосудов через воронку из пластмассы или жести сливают в металлический дьюаровский сосуд, которым пользуются при перевозке. Стеклянные воронки, если они изготовлены не из иенского стекла, при этом обыкновенно лопаются.

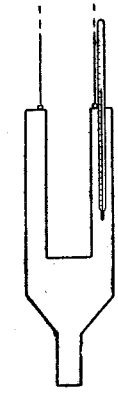
ОХЛАЖДАЮЩИЕ БАНИ

Бани с ацетоном, хлористым метиленом, петролейным эфиром и пентаном охлаждают, как показано на рис. 15, при помощи медного змеевика, к которому припаян сосуд из листовой



Р и с. 15. Приспособление для устройства охлаждающих бань с жидким воздухом.

меди. Жидкий воздух передавливают в сосуд через сифон; испаряясь, он охлаждает жидкость, в которую погружен змеевик. Холодный воздух улетучивается через змеевик. Чрезвычайно опасно охлаждать горючие жидкости, непосредственно вливая в них жидкий воздух. Таким способом можно пользоваться для охлаждения одного лишь хлористого метилена. Сосуды с жидким воздухом можно закрывать только асбестовой ватой; для этого ни в коем случае нельзя пользоваться обыкновенной ватой или бумагой. Если от пламени горелки, которой нагревают какой-либо прибор, такой тампон из ваты воспламеняется, то он сгорает мгновенно с образованием большого пламени; сосуд Дьюара при этом обычно лопается. В тех случаях, когда сосуд наполнен доверху, комок ваты, приходя в соприкосновение с жидким воздухом и пропитавшись им, может вызвать сильнейший взрыв. Во избежание таких случаев следует накрывать сосуд Дьюара только асбестовой ватой или асбестовым картоном!



Р и с. 16. Алюминиевый охлаждающий блок.

Для охлаждения применяют также «охлаждающие блоки» из алюминия. При изготовлении (рис. 16) в блоках высверливаются отверстия, в которые можно вставлять охлаждаемый со-

суд и термометр; блоки подвешивают на крепком шнуре или в металлической сетке таким образом, чтобы снизу можно было подставить сосуд Дьюара с жидким воздухом. Погружая в сосуд Дьюара или поднимая из него алюминиевый блок, можно установить в последнем необходимую температуру.

Постоянные температуры

Поддержание постоянной температуры, превышающей комнатную на 200—300°, не представляет особых затруднений. Для этого обычно пользуются либо термостатами Гёпплера, работающими с большой точностью, либо хорошо известными контактными термометрами, которые применяются также и в названных термостатах. Такие термометры при помощи реле (см. ниже) регулируют подогрев жидкости в бане. Подогрев производится погруженным в жидкость нагревателем, имеющим возможно меньшую теплоемкость. Объем бани должен быть по возможности большим. Если же по каким-либо причинам его нужно ограничить, то необходимо пользоваться нагревателем с еще меньшей теплоемкостью, чтобы после автоматического выключения последнего бане передавалось как можно меньше тепла. В этом случае в качестве нагревателя пользуются тонкой платиновой проволокой, намотанной на рамку, которая без всякой изоляции опускается непосредственно в жидкость бани. Большое значение имеет хорошее перемешивание жидкости. В случае температур немногим ниже комнатной поступают следующим образом. В баню погружают медный змеевик, через который непрерывно пропускают ток холодной воды, и при помощи нагревателя поддерживают постоянную температуру. В случае необходимости холодную воду предварительно пропускают через змеевик, погруженный в лед. Для температур ниже нуля лучше пользоваться криостатом.

КРИОСТАТЫ

Для получения температур значительно ниже нуля пользуются известным термостатом Гёпплера, снабженным дополнительным сосудом, который можно заполнять сухим льдом. Во многих случаях, однако, требуются более низкие температуры, которые достигаются при помощи жидкого воздуха. Для этого предложены различные устройства. Почти все они основаны на том, что жидкий воздух испаряется в охлаждающем змеевике, помещенном в криостат. Если требуемое понижение температуры превзойдено, то при помощи вентиля, регулируемого механическим или электрическим путем, приток жидкого воздуха прерывается. Петерсом [Peters, Chem. Fabr., 7, 47 (1943)] предложено очень простое устройство [фирма

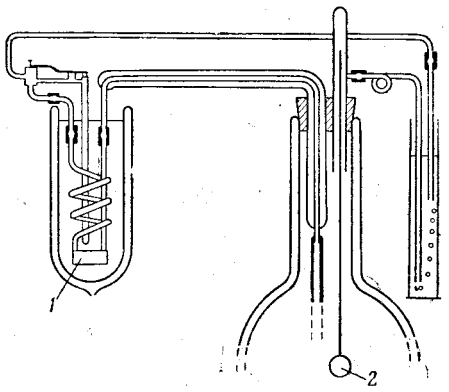
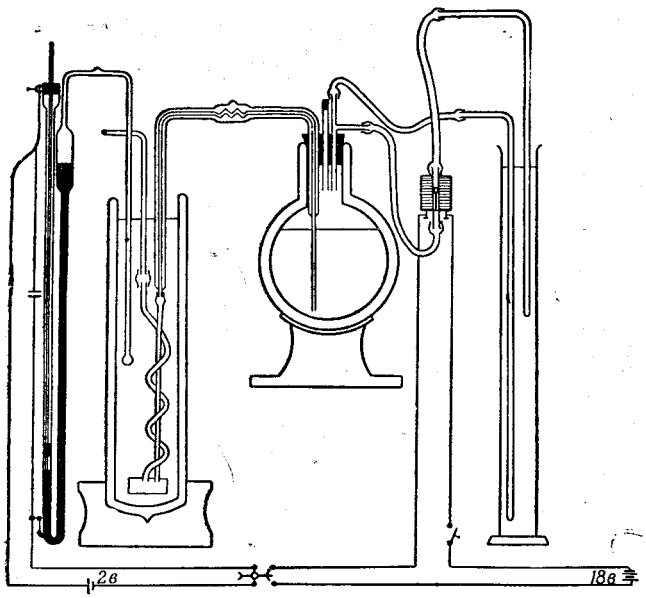


Рис. 17. Криостат с механической регулировкой.
[1—медный испаритель; 2—пробковый поплавок.

«E. Haage», Мюльгейм (Рур)]. В охлаждающем блоке имеется механический регулятор, который вследствие разности расширения алюминиевой трубки и находящегося в ней кварцевого стержня открывает и закрывает маленький клапан, присоединенный к выпускному отверстию охлаждающего змеевика, вмонтированного в алюминиевый блок. Другой конец змеевика соединен с выходным отверстием сосуда Дьюара, снабженного внизу тубусом и наполненного жидким воздухом. Если температура падает ниже установленной, клапан закрывается и жидкий воздух перестает поступать в охлаждающий змеевик, так как с этого момента в нем создается избыточное давление. При повышении температуры клапан открывается, избыточное давление в змеевике исчезает и в последний снова начинает поступать жидкий воздух. Для длительных опытов емкость запасного сосуда может оказаться недостаточной; тогда его заменяют 5-литровой колбой Дьюара. Охлаждающий блок можно заменить сосудом Дьюара с медным змеевиком (рис. 17); жидкий воздух поступает в него через сифон с двойными стенками. Соединение медного змеевика со стеклом должно находиться ниже уровня жидкости в бане; в этом случае расход охлаждающего вещества будет значительно меньшим. Для поддержания требуемого избыточного давления пользуются одним из видоизменений сосуда Мариотта. Таким образом получают очень точно действующее уст-

ройство, изображенное на рис. 17 и не требующее дополнительных пояснений. В резиновую пробку запасного сосуда для жидкого воздуха можно вставить еще закрывающуюся пробкой воронку из жести или плексигласа, облегчающую наполнение сосуда. Маленький пробковый поплавок на тонкой стеклянной палочке дает возможность легко заметить снаружи, когда жидкость должна быть добавлена в сосуд. Можно, конечно, с тем же успехом применить и сосуд с прозрачными (непосеребренными) полосками



Р и с. 18. Криостат с электрической регулировкой.

на стенках. Конструкцию аналогичного аппарата с электрическим управлением описали Цинтль и Неймайр [Zintl, Neumayr, Ber. dtsch. chem. Ges., **63**, 234 (1930)]. Он отличается от описанного выше устройства электрической регулировкой при помощи терморегулятора, основанного на изменении давления пара. Рис. 18 дает возможность ознакомиться с основными частями прибора. Следует отметить, что подводка к сосуду, в котором испаряется жидкий воздух, представляет собой прямую трубку, которая должна иметь больший диаметр, чем сифонная трубка, чтобы жидкий воздух переходил по каплям, а не всасывался вследствие действия сифона. Отводящий же змеевик может быть меньшего диаметра. Концы змеевика соединяются со стеклянными трубками резиновыми трубками ниже поверхности жидкости (металл, выведенный наружу, мог бы повести к очень большим потерям холода).

Применяя такое устройство, можно, например, поддерживать температуру —50° при колебаниях не более чем 0,05—0,1°. Для поддержания температуры —50° в непосеребренном сосуде Дьюара, содержащем 2,5 *л* ацетона, в течение 4 час. расходуется около 1 *л* жидкого воздуха.

Широко применяются также термостаты, наполненные жидкостью, кипящей при постоянном давлении. Температуры ниже —180° можно получить, испаряя жидкий воздух при пониженном давлении. Чтобы достигнуть постоянства температуры, необходимо поддерживать определенное давление при помощи моностата. Более подробно такие устройства описаны у Грубича [1].

ТЕРМОСТАТЫ ДЛЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Термостаты с температурой приблизительно до 300° регулируются при помощи контактных термометров. Для температур приблизительно до 500° применяют регулятор, действующий на основе термического расширения. Здесь используется разница в линейном расширении между кварцевым стержнем и алюминиевой или железной трубкой*. Можно также в более холодную часть печи вставить контактный термометр, учитывая, что разница температур между более сильно нагретой частью печи, где происходит реакция, и более холодным местом, где установлен контактный термометр, примерно одинакова. Часто рекомендуемое применение вспомогательной печи с контактным термометром, через которую протекает горячий газ из основной печи, возможно только в тех случаях, когда обе печи очень хорошо изолированы и находятся в одинаковых условиях охлаждения, чего нелегко достичь. Лучше всего для поддержания постоянной температуры в течение всего опыта поддерживать постоянную силу тока в нагревательном элементе печи, что достигается при помощи устройства, описанного ниже.

БАРЕТТЕРЫ (ЖЕЛЕЗОВОДОРОДНЫЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ)

В стеклянный баллон, заполненный водородом при среднем давлении, помещают тонкие железные проволочки, через которые протекает ток. В результате особых условий теплоотвода в баллоне и особенностей температурных коэффициентов сопротивления железной проволоки сопротивление последней в определенной области при незначительном увеличении

* Фирма «E. Haage», Мюльгейм (Рур).

силы тока возрастает настолько сильно, что сила тока остается практически постоянной даже в том случае, когда напряжение на концах проволоки значительно увеличивается. Такие лампы сконструированы на различную силу тока, но работают они правильно только при определенном падении напряжения, которое должно быть выбрано в определенных пределах в зависимости от типа лампы. Схема включения бареттера в цепь печи представлена на рис. 19. Для работы в более широком диапазоне включают параллельно ряд бареттерных ламп (по принципу разновеса) на различную силу тока (5; 2; 2; 1; 0,5; 0,1*а*); для более точной регулировки можно включить последовательно переменное сопротивление, максимальная величина которого соответствует сопротивлению самой маленькой лампы. Таким образом можно поддерживать на постоянном уровне любую силу тока до 10 *а*. Необходимо следить за тем, чтобы максимальная сила тока никогда не превышала даже на короткое время сумму токов всех ламп; в противном случае тотчас же перегорят все лампы, так как если выйдет из строя первая лампа, то за счет перегоревшей остальные окажутся сильно перегруженными. Газоразрядные приборы (ртутные лампы, светящиеся трубки, вероятно, также и дуговые лампы) нельзя регулировать при помощи бареттеров, так как при охлаждении сила тока в газовом разряде увеличивается, чему, прежде всего, препятствует бареттер; дальнейшее охлаждение еще в большей степени способствует прохождению тока; при этом можно превысить границы регулировки и тогда лампы перегорают. В продаже имеются бареттеры различных размеров. Особенности изготовления более крупных ламп описывает Люкс [Lux H., Z. Electrochem., 45, 304 (1939)].

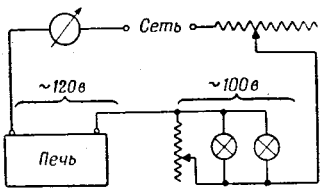


Рис. 19. Схема железоводородных сопротивлений.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕГУЛЯТОРЫ

Параллельно печи в цепь тока нагревателя включается дополнительное сопротивление с нагреваемой этим током биметаллической пластинкой. При колебаниях напряжения ток в печи и ток в регуляторе изменяются приблизительно пропорционально; при этом происходит изгибание биметаллической пластинки и схема выключается. Регулировка является сравнительно грубой, однако в большинстве случаев она достаточна. Такие регуляторы очень дешевы.

РЕГУЛЯТОРЫ, ОСНОВАННЫЕ НА РАСШИРЕНИИ ГАЗОВ

Регуляторы, основанные на расширении газов, применяются во многих случаях; простейшая конструкция показана на рис. 20. Они надежно действуют только тогда, когда ртутный регулятор хорошо изолирован от теплового излучения печи и когда соединение с сосудом, в котором находится расширяющийся газ, осуществляется тонкой капиллярной трубкой, также снабженной тепловой изоляцией. Другое колено регулятора для защиты от колебаний атмосферного давления должно быть соединено с компенсационным сосудом, помещенным в сосуд Дьюара, чтобы в нем поддерживалась постоянная температура. Однако вполне надежно действуют только регуляторы, управляемые термоэлементами.

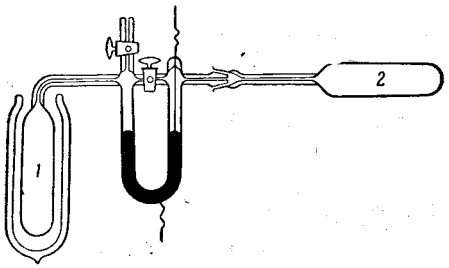
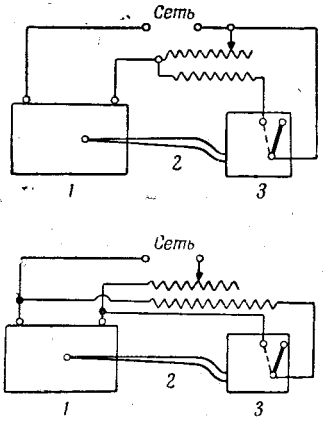


Рис. 20. Регулятор, основанный на расширении газов.
1—компенсационный сосуд; *2*—сосуд с расширяющимся газом.

РЕГУЛЯТОР С ПАДАЮЩЕЙ ДУЖКОЙ (КОНТАКТНЫЙ ГАЛЬВАНОМЕТР)

Термоэлемент приводит в действие милливольтметр. При помощи маленького механизма с дужкой указательная стрелка милливольтметра может прижиматься на короткие промежутки времени. В остальное время стрелка может свободно перемещаться. Если в процессе работы стрелка отклоняется от заданного положения, то в результате отключается какая-то часть цепи и ток печи соответственно изменяется. Такие небольшие и компактные приборы имеются в продаже. Регулировка очень

точная (например, при 800°±1°). На рис. 21 показаны две возможные схемы включения. Принцип один и тот же: переключается только дополнительный ток, а не весь ток печи.



Р и с. 21. Схема включения регулятора с падающей дужкой.
1—печь; *2*—термопара; *3*—регулятор с падающей дужкой.

ФОТОРЕЛЕ

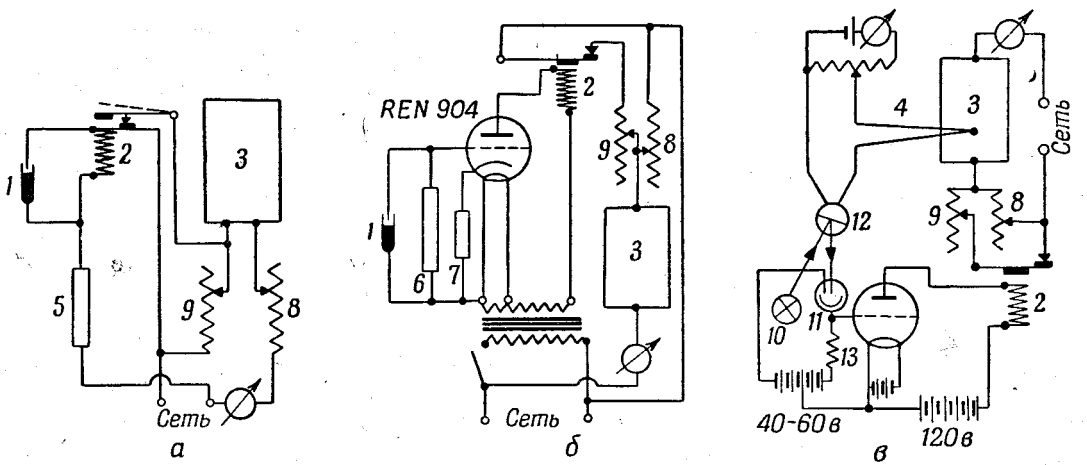
Наиболее точная регулировка достигается при помощи фотореле. Термоэлемент приводит в действие компенсационную схему зеркального гальванометра, луч которого падает на фотоэлемент. Ламповый усилитель в свою очередь приводит в действие реле, регулирующее ток печи. Для более точных контактных устройств, например для контактных термометров и т. п., вообще целесообразно включать перед механическим реле ламповые усилители. Соответствующие схемы ламповых реле и фотореле изображены на рис. 22, а—в.

Для достижения очень высокой точности пользуются непрерывной регулировкой при помощи тиратрона (выпрямитель тока), работа которого управляется фотоэлементом. В этом случае без отдельных периодических процессов включения в цепи нагревателя устанавливается и поддерживается на постоянном уровне необходимая сила тока (подробности см. у Грубича [1]).

Измерение температур

НИЗКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Пентановые и спиртовые термометры пригодны лишь для ориентировочных измерений. Для точных измерений (особенно при низких температурах) их показания недостаточно надежны. Очень точно работают газовые термометры (тензиметрические), предложенные Штоком. Такие термометры можно легко изготовить и самому (рис. 23). Поскольку устройство и размеры термометра показаны на рисунке, здесь достаточно описать лишь процесс его наполнения. После промывания хромовой смесью и водой и высушивания просасыванием воздуха

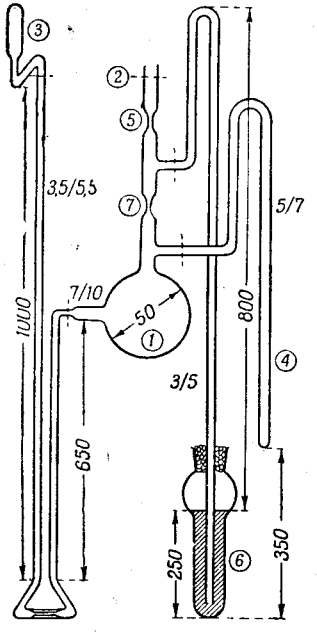


Р и с. 22. Включение фотореле для регулировки температуры.
1—контакт (например, термометр); *2*—реле; *3*—печь; *4*—термоэлемент в компенсационной схеме; *5*—высокоомное сопротивление; *6*—сопротивление 10^3 *ом*; *7*—сопротивление 100 *ом*; *8*—главное сопротивление в цепи печи; *9*—дополнительное сопротивление в цепи печи; *10*—источник света; *11*—фотоэлемент; *12*—зеркальный гальванометр; *13*—сопротивление 10^7 *ом*.

в шар *1** заливают хорошо очищенную ртуть в количестве, требующемся для наполнения мано-

* См. на рис. 23 цифры, помещенные в кружки. — *Прим. ред.*

метра. После этого из прибора через трубку *2* эвакуируют воздух. Предварительно газовый баллон *3* и трубку термометра *4* следует запаять. Откачку воздуха производят при тщательном прогревании всего прибора, включая ртуть. Если манометр наполнен газом, полностью конденсирующимся при температуре жидкого



Р и с. 23. Газовый термометр (тензиметрический термометр). Размеры в миллиметрах.

воздуха, то этот газ из прибора, соединенного с вакуумной установкой, можно сконденсировать в трубке *4*. При этом необходимо получить около 1 *мл* жидкости. Трубку запаивают в точке *5*; затем дают возможность наполняющему газу нагреться до комнатной температуры и улетучиться. При этом избыток удаляется через сосуд *6*; давление остающегося газа превышает атмосферное давление приблизительно на 25 *мм* рт. ст. После этого газ снова конденсируют в трубке *4* жидким воздухом, запаивают трубку в точке *7* и переливают ртуть из шара *1* в колено манометра. Теперь термометр готов к применению. Если наполняющий газ не конденсируется полностью при охлаждении жидким воздухом, то переливание ртути необходимо осуществить до подачи наполняющего газа. Термометр, снабженный миллиметровой шкалой, закрепляют на соответствующем штативе. Наиболее подходящими веществами для наполнения являются следующие: сероуглерод (от +25 до —10°), сернистый ангидрид (от —25 до —40°), аммиак (от —30 до —77°), двуокись углерода (от —75 до —100°), хлористый водород (от —85 до —111°), этан (от —100 до —150°), а для еще более низких температур—метан и кислород.

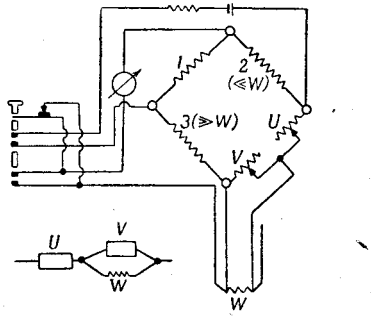
ЖИДКОСТНЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ

Жидкостные термометры применяются для всех областей температур приблизительно до 600°. При температурах ниже точки плавления ртути точность этих термометров невысока. Показания ртутных термометров сначала несколько изменяются, поэтому хорошие термометры должны быть подвергнуты искусственному старению. Несмотря на это, калибровку следует время от времени проверять по крайней мере в двух постоянных точках: точке таяния льда и точке кипения воды (необходимо учитывать атмосферное давление!). Лед следует мелко раздробить, а во время измерения его необходимо хорошо перемешивать. Для более высоких температур в качестве постоянной точки можно использовать температуру кипения серы. Значительные отклонения могут произойти за счет «выступающего столбика» ртути. Этой неточности проще всего можно избежать, помещая весь термометр в среду, температура которой измеряется. Если это сделать невозможно, то необходимо ввести поправку в показания термометра. Поправка: $k=(\alpha-\beta)\cdot(t-t_0)\cdot h$, где α—коэффициент расширения ртути, β—коэффициент расширения стекла, t—температура, которую показывает термометр, t_0—средняя температура выступающего столбика ртути в градусах данного термометра; $\alpha-\beta$ для тюрингского термометрического стекла имеет значение 0,000156. Ошибка в определении этой поправки может быть вызвана неточным определением t_0. Для определения t_0 лучше всего может служить специальный игольчатый термометр («термометр с нитью»), который должен быть изготовлен по возможности из материала, идентичного с материалом основного термометра. Этот термометр, показания которого дают поправку к показаниям основного термометра, устанавливают рядом с основным термометром. Термометр с нитью снабжен второй маленькой нижней шкалой. Его устанавливают таким образом, чтобы мениск основного термометра и точка на вспомогательной шкале термометра с нитью, соответствующая его температуре, совпадали. Теперь

нетрудно из отсчитанных величин определить необходимую поправку. Поправки на выступающий столбик могут составлять несколько градусов!

ТЕРМОМЕТР СОПРОТИВЛЕНИЯ

Термометры сопротивления применяются в очень широких пределах температур и основаны на использовании высокого температурного коэффициента электрического сопротивления платины или никеля. Они принадлежат к самым точным приборам для измерения температур, так как сопротивление платины изме-



Р и с. 24. Схема моста Уитстона для термометра сопротивления.

няется в пределах 1° на 0,4%. Несмотря на то, что изготовление их в лаборатории не представляет особых трудностей, лучше пользоваться продажными приборами. Термометр для измерения высоких температур состоит из слюдяного креста, заключенного в тонкостенную кварцевую трубку. На этот крест бифилярно намотана тонкая платиновая проволочка. Для низких температур в продаже имеются приборы (фирмы «Heraeus»), у которых платиновая проволочка запаяна в тонкий желобок на стеклянной трубке и затем покрыта тонким слоем стекла. Такие приборы имеют весьма небольшую термическую инерцию. Для наиболее точных измерений прибор на всякий случай следует подвергнуть еще и искусственному старению. Для этой цели его нагревают до температуры, на 100° превышающей температуру предполагаемых исследований, пока его сопротивление не перестанет изменяться. Для измерения сопротивления пользуются мостом Уитстона. Затруднения, вызываемые неопределенной температурой подводящих проводов (что при высоких температурах может повести к ошибкам), устраняют тем, что такие приборы снабжают сдвоенными подводящими проводами. Схема измерений для этого случая показана на рис. 24. Для изготовления сопротивлений *1*, *2* и *3* применяют манганиновую или константановую проволоки. В цепь термометра включают два прецизионных сопротивления U и V (штепсельные сопротивления).

Общее сопротивление цепи термометра составляет $U+\frac{V\cdot W}{V+W}$, где W—собственное сопротивление термометра (соответствующую вспомогательную схему см. на рис. 24). Если, например, сопротивление всей цепи нужно поддерживать на постоянном уровне, равном 30 *ом*, и если сопротивление W при определенной температуре равно 20,10 *ом*, то надо включать сопротивление V величиной 4020 *ом*. При повышении температуры на 1° сопротивление термометра возрастает на 0,4%, т. е. $W=20{,}18$ *ом*. Для компенсации в этом случае следует включать сопротивление V, равное 2242 *ом*. Поскольку прецизионное сопротивление характеризуется точностью до 10^{-4} его величины, то, применяя достаточно чувствительный гальванометр, можно измерять температуру с точностью до 0,001°. Чтобы исключить действие термоэлектродвижущей силы, все клеммы обертывают ватой; по возможности применяют клеммы и подводящие провода, изготовленные из одинакового материала. Для проверки изменяют направление силы тока. Некоторые особенности для прецизионных измерений описаны у Кольрауша [1].

ТЕРМОПАРЫ

Для более высоких температур до 1600° пользуются термопарами. Перечень обычно применяемых комбинаций материала проводников приведен в табл. 12.

Таблица 12

Материал термопар	Область применения: температура, °С	Термоэлектродвижущая сила (20°/100°), *мв*
Медь—константан	от —200 до +400 (+600)	3,45
Железо—константан	от —200 до +600 (+900)	4,32
Нихром—константан	от +20 до +700 (+900)	4,96
Нихром—никель	от +20 до +900 (+1200)	3,22
Платинородий—платина	от +20 до +1300 (+1600)	0,54

Числа, помещенные в скобки, соответствуют предельным температурам, допустимым лишь

на короткий промежуток времени. Остальные величины соответствуют значениям температур, допустимым при длительной работе.

Необходимо иметь в виду, что платиновые термопары не следует нагревать выше 900° в атмосфере водорода, когда одновременно присутствует материал, содержащий кремний (в том числе кварц и керамические материалы), так как механическая прочность термопар при этом в результате загрязнения чрезвычайно сильно понижается. K. W. Fröhlich, Über die Beständigkeit von Platin bei erhöhter Temperatur, Degussa-Metallberichte, № 7 (1941)]. Для специальных целей при еще более высоких температурах можно также применять, например, термоэлементы из комбинаций вольфрамовых и молибденовых сплавов. Однако ввиду различных усложнений для измерения высоких температур лучше пользоваться оптическим пирометром (например, пирометром излучения).

Термопары обычно изготовляются из проволоки диаметром 0,35—0,5 *мм*. Места присоединения термопары, т. е. холодные спаи, должны находиться в условиях постоянной температуры. Поэтому провода термопары должны быть достаточно длинными. Если нежелательно удлинять провода термопары, то применяют так называемую компенсирующую проводку, которую поставляют фирмы, изготовляющие термоэлементы*. К этим дополнительным проводам или непосредственно к термоэлементам подключают провода, идущие к измерительному прибору. Соединение осуществляют при помощи винтовых клемм, которые при точных измерениях должны находиться в условиях строго постоянной (0 или 20°) температуры (стеклянные трубочки в сосуде Дьюара). К наиболее известным комбинациям термопар прилагаются и милливольтметры с температурной шкалой. Чтобы можно было пренебречь сопротивлением подводящего провода, сопротивление милливольтметра должно достигать нескольких сот ом. Для более точных измерений необходимо периодически проверять градуировку по нескольким известным постоянным точкам. Только при очень высоких требованиях к точности измерений необходимо измерять термоэлектрическое напряжение путем включения компенсирующих сопротивлений. За исключением работ в области силикатной химии, при которых непокрытое место спая может быть непосредственно погружено в расплавленную массу, во всех других работах термопару, у которой одно колено изолировано от другого керамической или кварцевой трубочкой, помещают в защитную трубку (из кварца, неглазурованного фарфора, высокоглиноземистой массы, силлиманита, спекшегося глинозема). Перед первым употреблением рекомендуется быстро прокалить термоэлемент, пропустив через него достаточно сильный ток. Если место спая обоих колен окажется дефектным или элемент получит какое-либо другое повреждение, то их легко можно снова сварить. Для этого удаляют поврежденное место, помещают концы в тонкий язычок пламени смеси светильного газа с кислородом и сближают концы до соприкосновения, пока они не начинают плавиться. В месте их соприкосновения образуется маленький шарик, соединяющий оба конца. Если этот шарик образуется на одном из двух плеч термопары и не представляет, таким образом, места спая, то его следует осторожно ударить молоточком, чтобы можно было снова надвинуть на термопару изолирующую и защитную трубочки. Для градуировки термоэлементов служат перечисленные ниже вещества с постоянными точками плавления: нафталин—т. кип. 217,9°; олово—т. пл. 231,9°; кадмий—т. пл. 320,9°; цинк—т. пл. 419,4°; сера—т. кип. 444,6°; сурьма—т. пл. 630,5°; серебро—т. пл. 960,6°; золото—т. пл. 1063°; медь—т. пл. 1084°; силикат лития—т. пл. 1201°; никель—т. пл. 1454,8°; палладий—т. пл. 1535°; платина—т. пл. 1773°.

* Фирмы «W. C. Heraeus», «Degussa-Siebert», Ханау.

ПИРОМЕТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

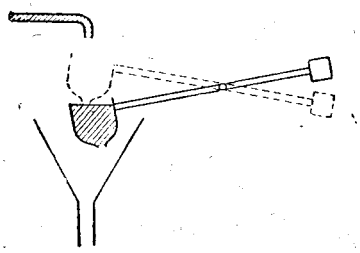
При температурах выше 1600° удобнее всего применять пирометры излучения. Их применение возможно также уже начиная с 1000°. Принцип работы такого пирометра основан на сравнении излучения раскаленного тела с излучением соответствующей лампочки накаливания (оптические пирометры). Путем измеряемого ослабления яркости светящаяся нить, расположенная в поле зрения рассматриваемого раскаленного тела, перестает быть видимой. В этот момент можно сразу непосредственно сделать отсчет температуры по указывающему прибору. Действие другого прибора основано на том, что все лучи от светящегося тела, собранные кварцевой линзой, направляют на зачерненную термопару, силу тока которой можно отсчитать по показаниям стрелки прибора (радиационные пирометры). Оба типа приборов имеются в продаже в очень удобной для обращения с ними форме.

Высокий вакуум и изоляция от действия воздуха

Требования, которые предъявляют химики к установкам высокого вакуума, часто сильно отличаются от требований, предъявляемых к ним физиками. В то время как физик начинает говорить о высоком вакууме только тогда, когда средний свободный пробег газовой молекулы достигает приблизительно порядка величины размеров сосуда, т. е. при давлении, которое несколько ниже 10^{-3} *мм* рт. ст., требования, предъявляемые к вакууму химиком, часто значительно меньше. В очень многих случаях он удовлетворяется хорошим ротационным масляным насосом. Из значительного числа предложенных моделей этого типа наилучшими являются такие, которые работают с небольшими количествами легко сменяемого масла. Такие насосы под названием «химические насосы» выпускаются в продажу многими фирмами. Очень удобны «газобалластные насосы», которые отсасывают также и легко конденсируемые газы и пары, причем это отсасывание не сопровождается вредной для насоса конденсацией газов. Для более обычных процессов—вакуумной перегонки, высушивания в вакууме и т. п.—такие насосы оказываются вполне удовлетворительными. При более высоких требованиях применяют, кроме того, пароструйные или диффузионные насосы. Такие насосы нуждаются в образовании предварительного форвакуума, так как они начинают работать лишь при давлении ниже 30—1 *мм* рт. ст. (в зависимости от их типа). В некоторых случаях для получения форвакуума достаточно применения водоструйного насоса. Насосы для высокого вакуума изготовляют из стекла, кварца или стали. Рабочей жидкостью служит ртуть или специальное апиезоновое или силиконовое масло. Масляные диффузионные насосы имеют то большое преимущество, что они не заполняют вакуум паром ртути и поэтому не требуют глубокого охлаждения для удаления ртути из вакуумных частей прибора. Однако они более чувствительны к действию агрессивных газов. Ввиду того что химику при работе с высоким вакуумом независимо от всего прочего часто требуется применение жидкого воздуха, для него отпадает преимущество масляно-диффузионных насосов, заключающееся в том, что они обеспечивают вакуум ниже 10^{-5} *мм* рт. ст. и без сильного охлаждения. В химических лабораториях, кроме особых случаев, обычно пользуются лишь ртутными насосами. Большей частью, за исключением работ с вакуумными печами, электрическими разрядами, молекулярной или тонкослойной перегонкой, к мощности насоса не предъявляется особых требований. Поэтому вполне можно удовлетвориться обычными насосами из стекла, кварца или стали с мощностью отсасывания порядка 1—5 *л/сек*. Стеклянные или кварцевые насосы лучше всего подогревать газом. Электрический подогрев для них себя не оправдал, за исключением конструкции, в которой нагреватель помещают в стеклянный змеевик, вплавленный в предназначенную для кипения колбу насоса. В случае подогревания керамическим электронагревателем работа насосов очень часто сопровождается весьма сильными толчками. В таких случаях часто рекомендуют добавлять к ртути некоторое количество свинца или пропускать через насос сероводород, но и это полностью не устраняет толчков. Кроме того, продолжительность подогрева их сравнительно велика и часто прекращение нагрева в связи с выключением тока обнаруживается слишком поздно. В большинстве случаев рекомендуется применять большое несветящееся пламя горелки Бунзена, которым колбу нагревают или непосредственно, или через тонкую асбестовую прокладку, изготовленную нанесением слоя сырой асбестовой бумаги с последующим высушиванием этого слоя. Если случайно колба насоса, предназначенная для кипячения, лопнет, то опасность отравления парами ртути все же не так велика, как при попадании ртути на раскаленный керамиковый электрический нагреватель. Несмотря на это, для безопасности под насос подкладывают железный противень. Упомянутая опасность совершенно отсутствует у стальных насосов. Однако осуществить чистку последних не так просто, как чистку стеклянных или кварцевых насосов, которые достаточно промыть концентрированной азотной кислотой и затем водой.

При сборке вакуумной установки чаще всего допускается ошибка, заключающаяся в использовании слишком узких соединительных трубок. Насос с прибором следует соединять трубками диаметром не менее 15—20 *мм*; внутренний диаметр каналов в кранах должен быть не меньше 10 *мм*. Расчет показывает, что при всасывающей трубке даже такого диаметра и при длине в несколько дециметров производительность насоса для давления ниже 10^{-2} *мм* рт. ст. снижается на один порядок величины или даже больше. Поэтому в вакуумных приборах необходимо пользоваться возможно более короткими соединениями и обходиться мини-

мальным числом кранов. Часто, чтобы сделать установку менее жесткой, рекомендуется применение «стеклянных пружин» или стеклянных спиралей; однако их следует по возможности избегать вследствие значительного сопротивления, оказываемого ими току газа. Чтобы обеспечить насос постоянным притоком охлаждающей воды, пользуются небольшим легко изготовляемым приспособлением (рис. 25). На рычаге подвешивают маленькую воронку с узким отверстием внизу. Охлаждающая вода переливается из этой воронки, причем последняя все время остается наполненной водой. Если вода вся вытечет, то противовес перетянет пустую воронку кверху. При этом кран (зажим или обычный газовый кран) закроется или электрический выключатель прервет ток. Конечно, нетрудно придумать и другие устройства, например основанные на принципе ртутного манометра. Мембранные предохранительные устройства, включаемые в линию водяного охлаждения, имеются в продаже для применения в рентгенотехнике.

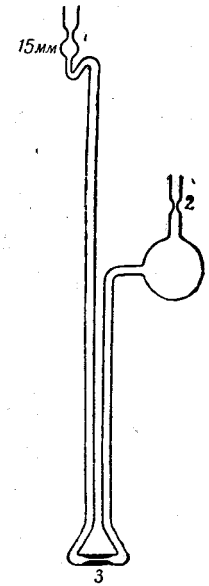


Р и с. 25. Предохранительное приспособление на линии водяного охлаждения.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

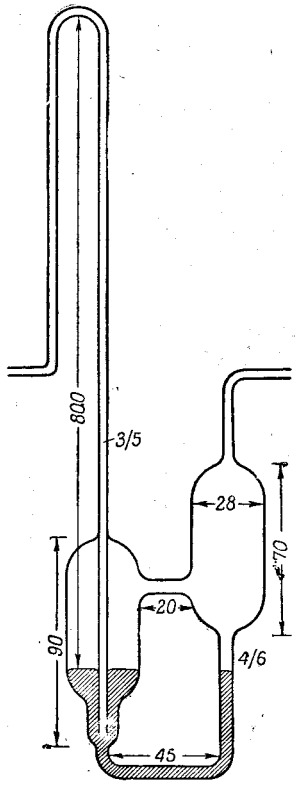
В первую очередь следует упомянуть об обычном сифонном манометре. Оба его колена, принимая во внимание капиллярную депрессию (мениск), должны иметь одинаковый диаметр (не меньше 10—12 *мм*, а при точных измерениях около 20 *мм*). Для уменьшения ошибки от параллакса лучше всего отсчитывать результаты, пользуясь делениями, нанесенными прямо на трубку, по отражению их от находящегося позади трубки зеркала. Таким путем можно точно оценивать величины давления еще до 0,1 *мм* рт. ст. При более высоких требованиях к точности отсчетов применяют катетометр.

Чтобы изготовить хороший ртутный манометр, требуется тщательная работа. После основательного промывания трубки хромовой смесью и дестиллированной водой ее высушивают, как описано на стр. 15, и припаивают к сосуду, служащему для наполнения ее жидкостью (рис. 26). В этот сосуд наливают необходимое количество тщательно очищенной и высушенной ртути и запаивают трубку в точке *1*. После этого из прибора эвакуируют воздух высоковакуумным насосом и весь прибор основательно подогревают на голом пламени горелки при непрерывной работе насоса. Под конец ртуть нагревают до тех пор, пока она не начнет кипеть в вакууме. Трубку заплавляют в точке *2* и дают прибору охладиться. Следует обращать внимание на то, чтобы при нагревании не произошло перегонки некоторого количества ртути в манометр и чтобы ртуть не замкнула U-образную трубку. Затем манометр наклоняют таким образом, чтобы ртуть перелилась в трубку, и осторожно наносят царапину на месте спайки. Никоим образом не следует обламывать трубку в запаянном месте. Быстро ворвавшийся воздух с такой силой подбросит в этом случае ртуть, что она разобьет манометр. Сужение поперечного сечения манометра в точке *3* очень целесообразно, однако оно также вызывает при этом поломку манометра в результате неизбежного резкого удара ртути. Описанный метод наполнения манометров является наиболее надежным и простым, и его следует предпочесть часто рекомендуемой перегонке ртути в манометр, которая не всегда обеспечивает безупреч-



Р и с. 26. Ртутный манометр с приспособлением для наполнения.

ное заполнение его ртутью. Общепринятый способ наполнения ртутью с последующим удалением газа кипячением требует большой прак-

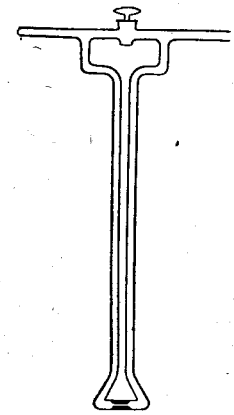


Р и с. 27. Ртутный манометр с выпускным отверстием на случай возникновения избыточного давления (клапан избыточного давления).
Размеры в миллиметрах.

тики и терпения и не является надежным. К тому же при этом часто лопаются манометрические трубки.

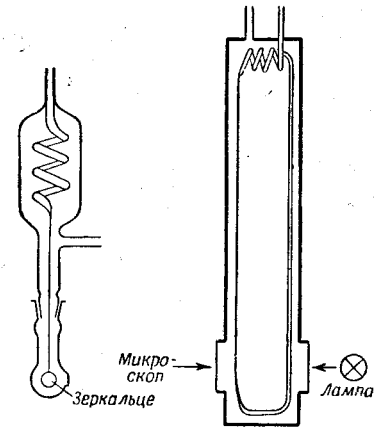
На установках, предназначенных для работы с газами при переменном давлении (от высокого вакуума до давления несколько выше атмосферного), с успехом применяют манометры типа, изображенного на рис. 27; манометр на одной своей стороне снабжен ртутным брызгоуловителем, сообщающимся с внешним пространством, а поэтому при наличии в установке избыточного давления он действует в качестве выхлопного и предохранительного клапана.

При работах с разъедающими газами, загрязняющими ртуть, вместо часто рекомендуемого покрытия ртути слоем парафинового масла, серной кислоты и т. п. пользуются с большим успехом «нулевыми манометрами». Нулевые манометры состоят из простой наполненной парафиновым маслом, серной кислотой, апиезоновым маслом или бромнафталином U-образной трубки, у которой оба колена наверху снабжены одним краном (рис. 28). При высоких



Р и с. 28. Нулевой манометр.

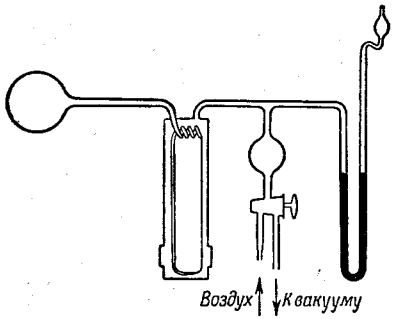
температурах применяют также U-образные трубки, наполненные расплавленным оловом. Особенно можно рекомендовать манометры с кварцевой спиралью по Боденштейну (рис. 29), потому что газы в них приходят в соприкосно-



Р и с. 29. Манометр с кварцевой спиралью по Боденштейну.

вение лишь с кварцем. Они имеются в продаже в готовом виде с микроскопическим или зеркальным приспособлением для производства отсчетов и нуждаются лишь в тщательной установке, обеспечивающей их от сотрясения. Хорошие приборы дают возможность отсчитывать разности давлений меньше 0,1 *мм* рт. ст. Для перевозки их чаще всего наполняют глицерином, так как в противном случае очень чувстви-

тельная к сотрясениям спираль не выдерживает транспортировки. Несмотря на хрупкость, большинство таких приборов выдерживает разность давлений (между давлениями, существующими внутри и снаружи спирали) даже в 1 *ат*; поэтому даже тогда, когда вследствие недостаточной герметичности возникает столь значительная разность давлений, нет оснований для беспокойств. Манометр Боденштейна надежно выдерживает нагревание до 500° без изменения положения нулевой точки. При нагревании



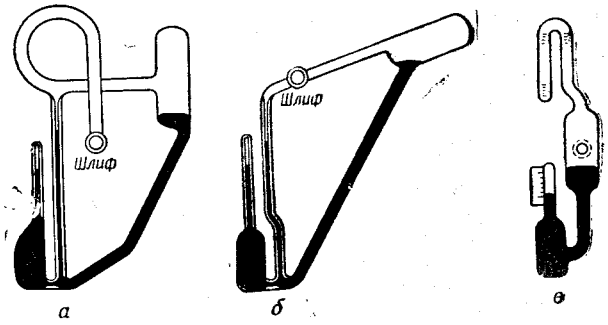
Р и с. 30. Схема включения нулевого манометра (манометра по Боденштейну).

спирали до более высоких температур уже не может быть уверенности относительно постоянства нулевой точки, особенно если при этом возникает значительная разность давлений. Если таких больших разностей давлений удается избежать, изменения нулевой точки не происходит до температуры 700°. Для измерения малых разностей давлений можно пользоваться манометром с косой трубкой, наполненным бромнафталином или апиезоновым маслом. В манометрах с косой трубкой, заполненных ртутью, создается слишком большое трение, потому что для изготовления этих приборов приходится пользоваться трубками очень малого диаметра.

Способ включения манометра Боденштейна (при применении нулевых манометров) изображен на рис. 30.

ИЗМЕРЕНИЕ МАЛЫХ ДАВЛЕНИЙ

Для измерений малых давлений вплоть до 10^{-7} *мм* рт. ст. издавна уже служит манометр Мак-Леода, кратко называемый «маклеодом». Правда, отсчитываемые по нему величины давления надежны лишь тогда, когда им не приходится измерять давление легко конденсирующихся паров. Применяемая ртуть должна быть тщательно очищена и высушена (нагреванием в вакууме). Поскольку маклеод в своем первоначальном виде редко находит применение для препаративных работ, в отношении этого манометра можно ограничиться ссылкой на справочную литературу (Кольрауш, Грубич [1]). В тех случаях, когда нужны лишь ориентировочные измерения давления, лучше всего пользоваться более удобными манометрами Мозера (рис. 31, а) или вакускопами (рис. 31, б). Оба названных прибора имеются



Р и с. 31. Укороченный манометр Мак-Леода.
а—по Мозеру; б—видоизмененный в лабораториях в Дармштадте и Фрейбурге; в—вакускоп.

в продаже*. В отношении манометров других конструкций, работа которых основана на трении газов, ионизации, теплопроводности** и т. п., можно также ограничиться ссылками на справочную литературу, так как для препаративных целей они могут найти применение лишь в исключительных случаях. Для быстрой ориентировки относительно остаточного давления в установке пользуются небольшой разрядной трубкой с двумя находящимися на расстоянии 10 *см* друг от друга алюминиевыми электродами, связанными с небольшой индукционной катушкой Румкорфа с разрядным расстоянием от 10 до 20 *мм* или с небольшим высокочастотным прибором (Tefra-Apparat)***. Взамен вплавленных электродов можно пользоваться также и двумя навитыми на том же расстоянии вокруг стеклянной трубки прибора листками алюминиевой фольги. В момент разряда при давлении 0,05 *мм* рт. ст. наблюдается зеленая флюоресценция стекла, и эта флюорес-

* Фирмы «Leybolds Nachfolger», Кельн, и «A. Pfeiffer», Вецлар.

** Термоэлектрический вакуумметр с пределами измерений от 10 до 10^{-3} *мм* рт. ст., повидимому, может найти надлежащее применение и для химических целей.

*** Фирмы «E. Leybold Nachfolger», Кельн; «A. Pfeiffer», Вецлар; «Hanff. u. Buest», Берлин; «Damer u. Hagen», Эрланген; «Dr. Stöhrer u. Sohn», Лейпциг.

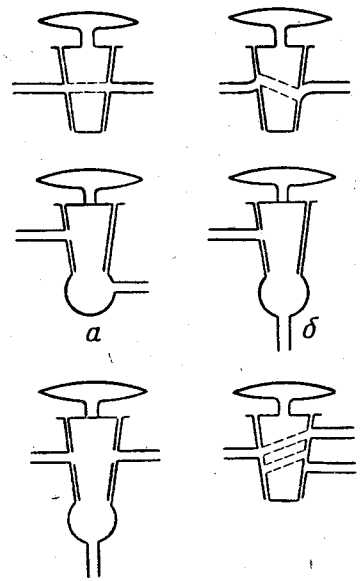
ценция полностью исчезает при 0,01 *мм* рт. ст. и при более низких давлениях.

НЕПЛОТНОСТИ

Поиски неплотностей в вакуумной установке требуют иногда чрезвычайно много времени. В большинстве случаев они являются результатом недостаточно тщательного замазывания щелей, плохой смазки кранов и плохого качества шлифов или мест спаев стеклянных частей. Поскольку речь идет о стеклянных установках, такие неплотности могут быть легко обнаружены небольшим высокочастотным прибором*. Щеточкой из тонкой проволоки, соединенной с электродом, проводят по установке, в которой создан вакуум до остаточного давления 0,1—1 *мм* рт. ст.; установка при этом начинает испускать слабое свечение. В местах неплотностей разрядная искра находит себе путь вдоль щели, пропускающей газ, и эта щель может быть легко обнаружена по ярко светящемуся пути тока. Однако следует избегать касаться тонких мест на спаях, так как эти места могут послужить путями прямого пробоя искры. Неплотности в запаянных на стекле местах должны быть запаяны вновь или закрыты каплей пицеина или сургуча. Труднее обнаружить такое место в кранах. В этом случае приходится с целью профилактики снова смазать все вызывающие подозрение краны. Если возможно, часть установки, имеющую неплотность, следует отключить путем последовательного закрывания соответствующих кранов. Бо́льшие по размеру отверстия легко обнаружить после создания внутри установки избыточного давления по шуму, издаваемому при прохождении через него воздуха, или путем нанесения кисточкой на подозрительные места раствора мыла. Рекомендуют также испытывать установку, из которой удален газ, обдувая двуокисью углерода отдельные ее части через резиновую трубку. По переходу цвета индукционного разряда от красноватого к белому можно обнаружить неплотно запаянное место. Автору этих строк не удалось достигнуть по этому методу хороших результатов. Если вдоль установки провести куском ваты, смоченной спиртом, то в результате проникновения в установку пара спирта цвет разряда при непосредственном соприкосновении ваты с неплотно запаянным местом также изменяется. В большинстве случаев причиной неплотности является плохое соединение металлических частей замазкой; то же относится и к порам в металлических частях, образовавшимся при отливке. Иногда делают неправильное заключение о имеющихся якобы неплотностях в тех случаях, когда содержащиеся в установке вещества выделяют газы.

КРАНЫ

При выборе кранов следует обращать внимание на то, чтобы соприкасающиеся поверхности шлифов были достаточно большими. Трехходовые краны в вакуумных установках являются



Р и с. 32. Различные стеклянные краны (*а* и *б* по Шиффу).

источниками постоянных неприятностей. Их лучше заменять двухходовыми кранами или тремя простыми кранами. В большинстве случаев полые пробки в кранах вследствие их меньшего веса следует предпочитать сплошным пробкам. Наиболее употребительные формы кранов изображены на рис. 32. По возможности следует применять краны Шиффа (рис. 32, *а*, *б*); они надежнее обеспечивают герметичность, так как у них около припаянных трубок не может возникнуть соединительных каналов. Перед смазыванием кранов их части тщательно очищают бензолом или эфиром и нагревают теплотой руки до температуры 30—40°. Смазку тонкими кольцами наносят деревянной палочкой по окружностям середин верхней и нижней половин пробки. Оба кольца смазки у кранов, имеющих несколько больший размер, соединяют тонкими полосками смазывающего ве-

* См. сноску *** на стр. 47.—*Прим. ред.*

щества в местах, наиболее удаленных от отверстия канала (рис. 33). Затем пробку крана вставляют в слегка нагретую втулку крана таким образом, чтобы последний оказался в открытом положении, затем с нажимом слегка поворачивают пробку то в одну, то в другую сторону. При этом никогда не следует поворачивать пробку так, чтобы кран оказался в закрытом положении. Лишь после того, как смазка крана распределится совершенно равномерно и между пришлифованными поверхностями не будет находиться ни одного пузырька воздуха, пробку можно повертывать кругом. Только таким образом можно добиться сплошной смазки без разрывов пленки. Вакуумные краны следует поворачивать мягко и не слишком быстро, чтобы не была превзойдена скорость течения смазывающей жидкости и пленка смазки не разорвалась. Неизбежным последствием нарушения этого правила является образование желобков и каналов и нарушение плотности. Предстоящий переход через границу допустимой скорости улавливается по особому нарастанию сопротивления пробки вращению, для чего необходим некоторый опыт. Если разрывы образовались, то перед новым смазыванием краны должны быть подвергнуты тщательной очистке. Для очистки кранов с каналом малого диаметра с успехом можно применять «ерши для курительных трубок»—тонкие щеточки длиной около 10 *см*, имеющиеся в продаже в каждом табачном магазине. В других случаях пользуются тонкими медными проволочками, обернутыми небольшим кусочком ваты, а также тонкими деревянными палочками. При газах или парах, разъедающих смазку кранов, в вакуумных установках можно в отдельных случаях применять и другие смазки (смазки, стойкие к эфиру, фосфорный ангидрид и серную кислоту). Краны редко сохраняют плотность в течение достаточно долгого времени. Улучшения их плотности можно иногда достичь, смазывая верхнюю и нижнюю части крана жировой смазкой, а среднюю часть—каким-либо другим смазывающим веществом (фосфорным ангидридом). Еще лучше пользоваться запорными приспособлениями, не требующими смазки: мембранными медными, серебряными и платиновыми вентилями, а также стеклянными клапанами Боденштейна, ртутными клапанами Штока или же «разбиваемыми клапанами».

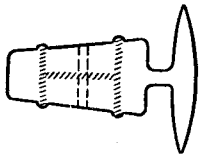


Рис. 33. Смазывание кранов.

РТУТНЫЕ КЛАПАНЫ ШТОКА

Из различных описанных Штоком ртутных клапанов следует особенно отметить клапаны с поплавком и клапаны с пористой стеклянной пластинкой. Клапаны с поплавком позво-

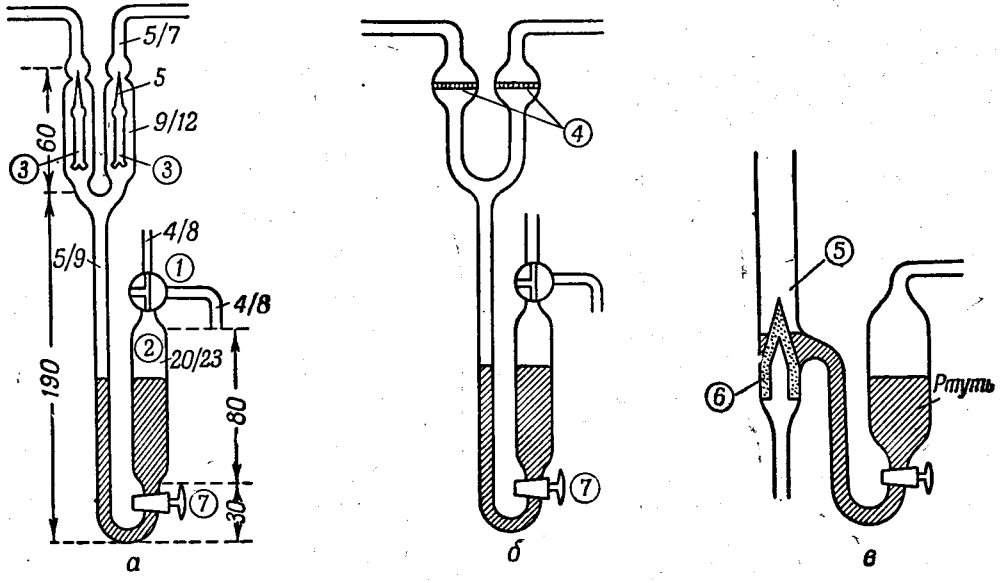


Рис. 34. Ртутные клапаны Штока.

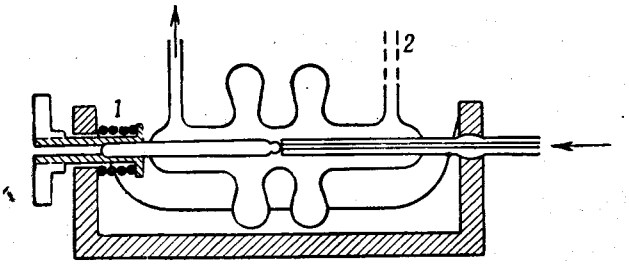
В кружках: *1*—кран; *2*—трубка; *3*—поплавки; *4*—пористые стеклянные пластинки; *5*—керамический конус; *6*—замазка с сургучом; *7*—краны (чтобы не загрязнить ртуть смазкой, краны *7* можно исключить). Размеры в миллиметрах.

ляют быстро пропускать газы, однако они могут безупречно работать лишь в том случае, если строго выдержаны указанные Штоком размеры. Поплавки должны быть массивными, изготовленными из стекла и должны иметь лишь весьма узкую, но зато очень тщательно обработанную кольцевидную зону шлифа (рис. 34, а). Когда открывают кран *1*, в трубку *2* поступает воздух и поднимающийся уровень ртути выносит поплавки *3* наверх. При выкачивании газа из трубки *2* опускающаяся ртуть освобождает поплавки *3*, которые падают вниз и пропускают газ (если они остаются в висячем положении, нужно слегка постучать по стеклянной стенке). Следует позаботиться о том, чтобы при открывании кранов на обоих концах по возможности не возникало значительной разности давлений. Когда нужно открыть тот или другой клапан, к нему можно присоединить постоянно лежащую на рабочем столе гибкую трубку от водоструйного насоса. Когда клапан срабатывает, кран *1* снова закрывают.

Клапаны с пористой пластинкой можно открывать также и тогда, когда по обе стороны от пластинки имеется значительная разность давлений. Их недостаток заключается в довольно значительном торможении газовой струи. Всплывающие поплавки заменены в данном случае непроницаемыми для ртути пористыми стеклянными пластинками (рис. 34, б). Разновидностью клапанов с пористыми стеклянными пластинками является клапан для тонкой регулировки с керамическим конусом *5* [A. Stock, Z. Elektrochem., **39**, 256 (1933)]. Работа клапана становится вполне понятной при рассмотрении рис. 34, в. Струя газа должна быть направлена сверху вниз.

КЛАПАНЫ БОДЕНШТЕЙНА

Эти клапаны, изготовляемые из кварца или стекла, можно подвергать нагреванию; они представляют собой наиболее изящное решение проблемы конструирования «клапанов без смазки», так как здесь газы приходят в соприкосновение только со стеклом (рис. 35). Клапан состоит из капилляра, к отверстию которого пришлифован шарик, выточенный на конце стеклянной палочки. Этот шарик тщательно отполирован. Обе части находятся в стеклянном заплавленном сосуде, отличающемся достаточной эластичностью, чтобы допустить незначительные движения обеих частей относительно друг друга. Пружинка сжимает обе части с давлением, приблизительно равным 14 *кг*, и таким образом закрывает клапан. При помощи винта одна часть может быть немного оттянута от другой. Амортизатор предохраняет прибор от поломки при чересчур сильном подвинчивании. Этот клапан можно применять и для впуска жидкостей в вакуумное пространство. В любом



Р и с. 35. Клапаны Боденштейна.
1—пружина; *2*—вспомогательное отверстие.

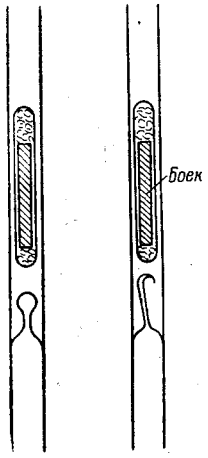
случае в жидкости не должно быть взвешенных твердых частичек. Даже самые микроскопические частички, плотно приставшие к пришлифованным поверхностям, нельзя удалить, а поэтому они могут при сильном давлении пружины повредить отшлифованную поверхность и таким образом клапан станет неплотным. Длительное промывание хромовой смесью и водой в таких случаях уже не помогает, и приходится прибегать к замене стеклянных частей. При поломке стеклянной части последнюю также можно легко заменить новой. Для этого сначала расплавляют влитый для прочности в сосуд металл Вуда, вынимают из прибора осколки разбитой стеклянной части и вставляют новую; стеклянную палочку с припаянным маленьким стеклянным шариком вставляют в винт, а капилляр с утолщением—в отверстие алюминиевого держателя. Обе эти части укрепляют кусочком асбестовой бумаги, засунутым в отверстие держателя. После этого клапан ставят вертикально на винт и наливают свежерасплавленный металл Вуда в нагретую рукоятку винта. Когда металл полностью затвердеет (при этом винт клапана должен быть в открытом положении), клапан поворачивают в горизонтальное положение и отверстие, в центре которого находится утолщенная часть подводящего капилляра, также заливают расплавленным металлом Вуда. Если клапан должен работать в нагретой водяной бане, то, разумеется, можно пользоваться и замазкой из свинцового глёта и глицерина.

РАЗБИВАЕМЫЕ КЛАПАНЫ

Для препаративных целей вместо применения довольно дорогих клапанов Боденштейна

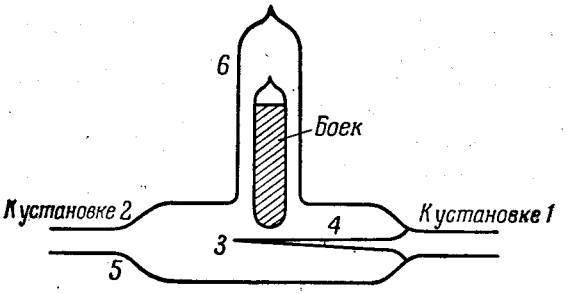
часто пользуются комбинацией процессов запаивания (для закрывания) и разбивания специальных клапанов (для открывания). Конечно, это возможно только в тех случаях, когда необходимо лишь один раз открыть или закрыть сообщение между отдельными частями прибора.

Однако лишь в редких случаях удается безукоризненно запаять более или менее широкие стеклянные трубки непосредственно в вакууме. Поэтому те места, которые впоследствии придется запаивать, предварительно приходится сужать. При этом их одновременно утолщают путем легкого сжатия и последующего вытягивания. Отверстие запаивают, равномерно нагревая трубку и вытягивая ее по оси или, когда это невозможно, оттягивая расплавленное стекло в стороны стеклянной палочкой.



Р и с. 36. Разбиваемые клапаны.

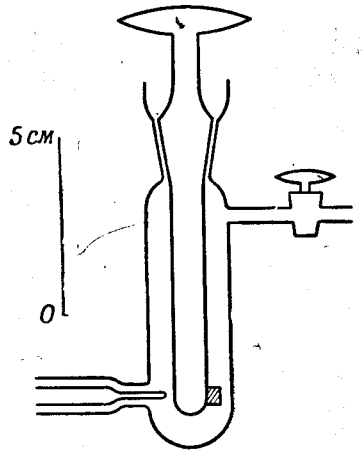
Сообщения между отдельными частями прибора можно достигнуть путем применения разбиваемого клапана (рис. 36). Такой клапан состоит из более широкой стеклянной трубки, в которую впаяны вытянутая в тонкое острие и затем отогнутая в сторону стеклянная трубочка или выдутый в очень тонкостенный шарик острый кончик трубочки. Если предпочитают не пользоваться покупными разбиваемыми клапанами, то, прежде чем изготовить достаточно тонкие шарики и острые кончики стеклянных трубочек (которые впоследствии можно будет с уверенностью в успехе разбить), необходимо сначала напрактиковаться в их изготовлении. До включения их в установку в трубку большого диаметра вкладывают «боек»—кусочек железной проволоки, запаянной в стеклянную трубочку (например, кусочек гвоздя диаметром 3—4 *мм*, который предварительно закрепляют сверху и снизу в трубочке асбестом, после чего трубочку запаивают). Осторожно при помощи сильного электромагнита боек спускают вниз на шарик или острый кончик в установленном вертикально клапане. Клапаны впаивают между трубками, соединенными с остальными частями установки. Когда впоследствии возникает необходимость открыть вентиль, боек при помощи электромагнита поднимают на высоту около 15 *см* и сбрасывают его с этой высоты на острый кончик или его шарик, чтобы разбить и открыть проход для газа. Кроме этой конструкции, описаны и многие другие подобные ей, которые все основаны на разбивании капилляров или шариков. Можно указать, например, на клапан Бриске [Briscoe, Little, J. Chem. Soc., London, **105**, 1321 (1914); см. также E. H. Archibald, The preparation of pure inorganic substances, New York—London, 1932] (рис. 37) или вакуум-клапан Штока [6] (рис. 38).



Р и с. 37. Разбиваемый клапан (клапан Бриске).

Во время выдувания и припаивания клапана к установке *1* кончик *3* капилляра еще открыт, однако в точке *4* на капилляр нанесено несколько царапин. Затем отверстие в кончике *3* капилляра запаивают при помощи микропламени горелки, введенной через трубку *5*, и воздуха, поступающего через трубку *6*. После этого трубку *5* припаивают к установке *2*, осторожно вводят в трубку *6* боек и запаивают трубку *6*. Отламывание кончика *3* капилляра производят сильным встряхиванием клапана.

Клапан можно заменить U-образной трубкой, изготовленной из капиллярной трубки. Охлаждая последнюю жидким воздухом, капилляр закупоривают тонким слоем замороженного газа. При низкокипящих веществах, не затвердевающих даже при температуре жидкого воз-



Р и с. 38. Клапан для присоединения к вакуумному насосу по Штоку.

духа, вводят капельку металла Вуда, причем по обе стороны изогнутой части выдувают по небольшому расширению. Клапан оказывается открытым или закрытым в зависимости от того, дают ли металлу затвердеть в расширении капилляра или в самом капилляре.

Из числа различных методов, предложенных для впуска в пространство вакуума небольших количеств газа с точным его регулированием, здесь будут упомянуты лишь немногие. Относительно клапанов Штока с пористыми стеклянными пластинками и керамическим конусом уже было сказано выше. В некоторых случаях достаточно сделать шлифовкой в пробке стеклянного крана в соответствующих местах отходящие от его канала тонкие желобки. В этих случаях следует по возможности пользоваться лишь кранами с косыми каналами. Можно также применить в качестве запорного приспособления для точной регулировки клапан Боденштейна, хотя регулировка последнего и не является хорошо воспроизводимой. Лучше всего применять металлические игольчатые вентили.

ИГОЛЬЧАТЫЕ ВЕНТИЛИ

Если не мешает сальник, то в качестве запорных приспособлений можно применять обыкновенные вентили Ле-Россиньоля. Бессальниковые металлические вентили, обеспечивающие герметичность при помощи только одних шлифов, имеются в продаже с нормальными шлифами*. Их можно также легко изготовить в механической мастерской. Рис. 39 поясняет их действие. Игла вентиля находится на ввинчивающейся части *1*. В винте прорезан желобок, допускающий проход газа. Наверху винт имеет плоский выступ, скользящий в пазу снабженного рукоятью шлифа. Если желательно избежать смазывания вентиля с целью уплотнения, то следует использовать вентили с гибкими томпаковыми трубками или мембранные вентили, у которых плотность обеспечивается гибкой томпаковой трубкой или латунной или медной мембраной (рис. 40). Дальнейшие подробности относительно запорных приспособлений см. у Мёнха [2].

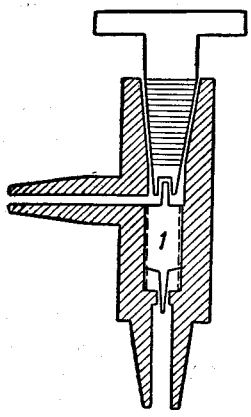


Рис. 39. Металлический игольчатый вентиль.
1—ввинчивающаяся часть.

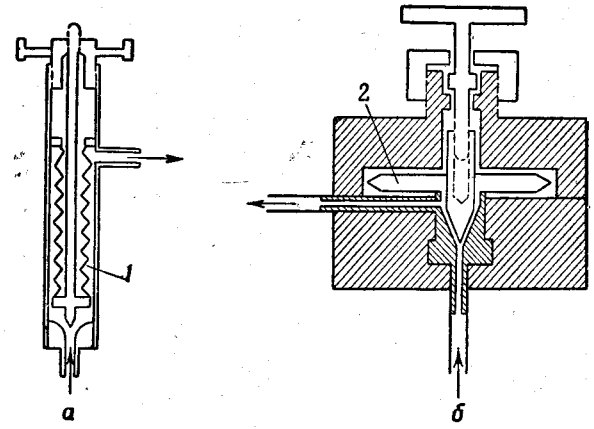


Рис. 40. а—вентиль с волнистой томпаковой трубкой; б—мембранный вентиль.
1—волнистая томпаковая трубка; *2*—мембрана.

ВАКУУМНАЯ УСТАНОВКА

Вакуумная установка состоит из насоса, приспособлений для измерения вакуума и из специальной части, которая конструируется по-

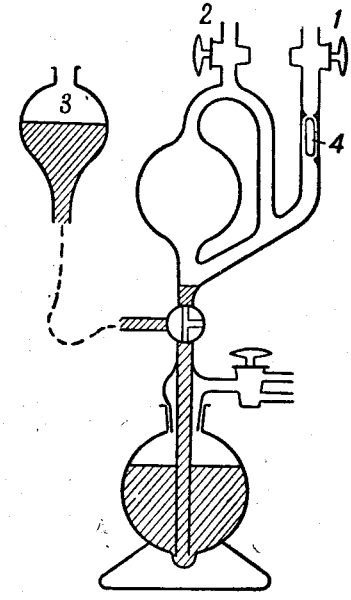


Рис. 41. Насос Тёплера.
1,2—краны; *3*—уравнительный сосуд; *4*—обратный клапан.

разному в зависимости от проблемы, которую предстоит разрешить. В часто встречающихся

* Фирмы «Hanff u. Buest», Берлин; «Leybold», Кельн.

случаях, когда приходится отсасывать, затем измерять и изучать газы, не конденсирующиеся даже при охлаждении в жидком воздухе, в установку включают насос Тёплера (рис. 41). В этом случае насосная часть установки приобретает вид, изображенный на рис. 42. Эту часть установки для удобства наблюдения целесообразно монтировать на переносном штативе. Подаваемые ртутным насосом под давлением газы можно при помощи насоса Тёплера, присоединенного к крану *2* (рис. 41), переводить в газовую бюретку. Следует отметить, что Шток описал также и автоматически действующие насосы Тёплера. Имеющийся в насосе Тёплера уравнительный сосуд (рис. 41) дает также возможность создавать избыточное давление газов. Присоединенная к установке у крана *1* вымораживающая ловушка предотвращает возможность проникновения в установку пара ртути и предохраняет насос от проникновения химически активных газов и паров. Насосы Тёплера с успехом можно конструировать также и с продолговатыми цилиндрическими сосудами вместо шарообразных. Такой продолговатый сосуд устанавливают в косом положении, а поэтому он приобретает вид, напоминающий сосуд для кипячения при перегонке ртути, изображенный на рис. 6 (стр. 27) [см. по этому поводу E. Zintl, A. Harder, Z. phys. Chem., (B) **14**, 265 (1931)].

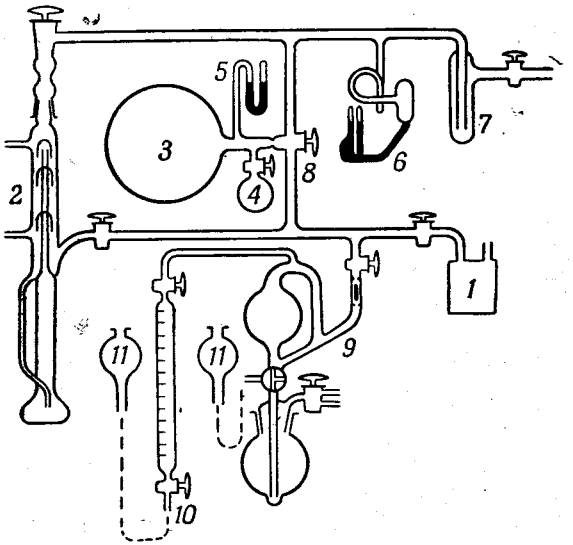


Рис. 42. Насосный агрегат с насосом Тёплера и газовой бюреткой.

1—форвакуумный насос; *2*—диффузионный насос; *3*—форвакуумная колба на 3—5 *л*; *4*—осушительный сосуд с фосфорным ангидридом; *5*—форвакуумный манометр; *6*—манометр Мозера или Мак-Леода; *7*—вымораживающая ловушка для ртути; *8*—двухходовой кран; *9*—насос Тёплера; *10*—газовая бюретка; *11*—уравнительные сосуды.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВАКУУМНЫЕ УСТАНОВКИ

Вакуумные установки применяются, в первую очередь, для работы с легколетучими, а также и с чувствительными к действию воздуха и влаги веществами. Прообразом их является установка, сконструированная Штоком для исследования гидридов бора и кремния, которая может быть применена для всех подобных целей, а с некоторыми видоизменениями также и для многих других однотипных работ. Там, где не приходится избегать применения смазываемых кранов, можно, разумеется, упростить эту установку, включив в нее вместо применявшихся первоначально ртутных клапанов

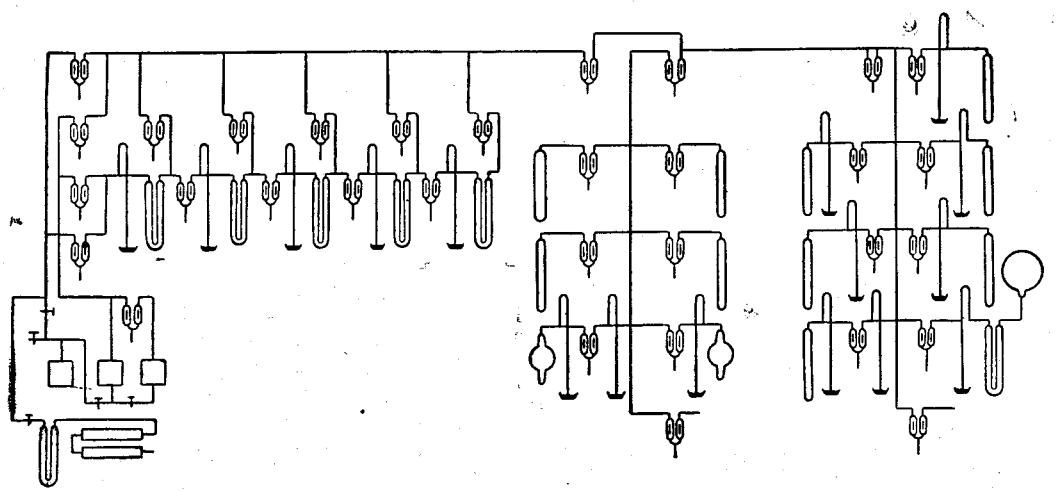
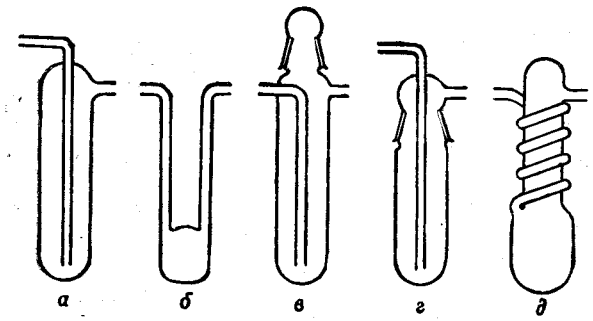


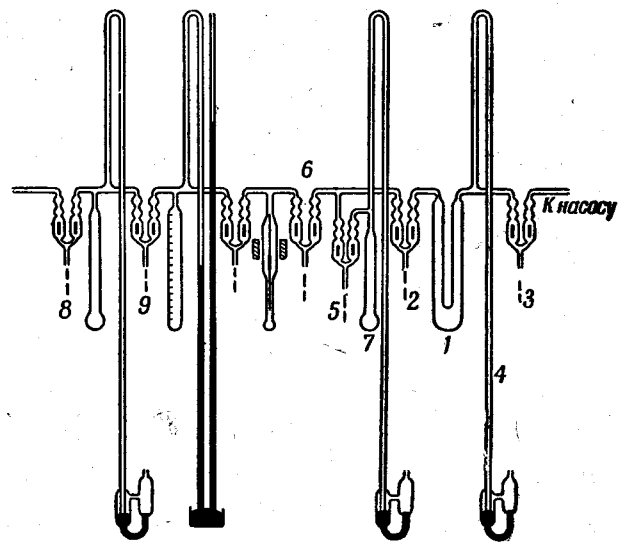
Рис. 43. Универсальная установка Штока.

краны. В случае необходимости при работе с химически действующими на ртуть веществами можно снабдить ее клапанами Боденштейна или разбиваемыми клапанами, а также сужениями для запаивания. Рис. 43 дает возможность составить представление об «универсальной установке» Штока. Работа с ней протекает



Р и с. 44. Вымораживающие ловушки (газовые ловушки).

таким образом, что сначала подлежащую исследованию смесь легколетучих веществ конденсируют в газовой ловушке, называемой также «уткой», охлаждая эту утку жидким воздухом. Такие утки состоят из U-образной трубки, расширенной у колена в виде цилиндрического сосуда емкостью приблизительно 25—50 *мл* (рис. 44, б). Можно применять и другие вымораживающие ловушки (рис. 44, а—д). Особенно можно рекомендовать ловушку типа промывной склянки (рис. 44, а, в, г) при условии правильного включения, т. е. если для впуска газа не будет использована внутренняя трубка, иначе последняя окажется очень скоро закупоренной. Когда произойдет конденсация вещества в утке *1* (см. часть установки Штока, изображенную на рис. 45), выход наружу закрывают, производят эвакуирование газа и, наконец, часть установки между клапанами *2* и *3* совершенно изолируют. Нагревание утки *1* производят на бане с постепенно повышающейся температурой до тех пор, пока в манометре *4* не установится давление пара около 30—50 *мм* рт. ст. Отмечают давление пара и температуру [при помощи газового (тензиметрического) термометра]. После этого открывают клапаны *2* и *5*, закрывают клапан *6* и охлаждают трубку *7* жидким воздухом. Здесь некоторой части вещества дают возможность сконденсироваться, закрывают клапан *5* и при той же температуре бани выжидают, пока снова не установится соответствующее давление пара в манометре *4*. Когда давление будет иметь то же самое значение, как и прежде, снова отгоняют некоторую часть и продолжают перегонку до тех пор, пока давление пара в ловушке *1* не будет оставаться неизменным. Если это давление понизится, то перегонку производят в направлении клапанов *8* и *9*. Таким путем можно в соответствии с величинами давления паров разделить смесь на различные фракции без какой-либо потери вещества. Если в результате каких-либо ошибок или неудачных приемов возникнут затруднения, то все вещества опять-таки без потерь можно сконденсировать



Р и с. 45. Участок универсальной установки Штока.

в первоначальную ловушку и начать всю операцию сначала. Полученные погоны можно также разделить надлежащим путем снова и соответствующие фракции соединить. Критерием чистоты может служить постоянство давления пара при постоянной температуре от начала до конца перегонки. Чтобы определить это постоянство, само собой разумеется, необходимо приостановить перегонку и выждать время, достаточное для полного выравнивания температуры. Следует заметить, что на всем протяжении процесса перегонки приходится часто постукивать по сосудам (Шток предложил для этой цели электромагнитный вибратор). Кроме того, не следует перегонку проводить слишком быстро. Шток описал также газовые сборники (рис. 46) для веществ, остающихся при комнатной температуре в газообразном состоянии. На рисунке показано, каким путем можно избежать необходимости все время охлаждать их жидким воздухом. Остроумно сконструированный съемный клапан *1* дает возможность переносить такие запасные сосуды в раз-

ные места установки. Этот клапан состоит из двух стеклянных пористых пластинок, погруженных в ртуть и допускающих прохождение газа только в том случае, когда они прижаты одна к другой своими плоскими поверхностями.

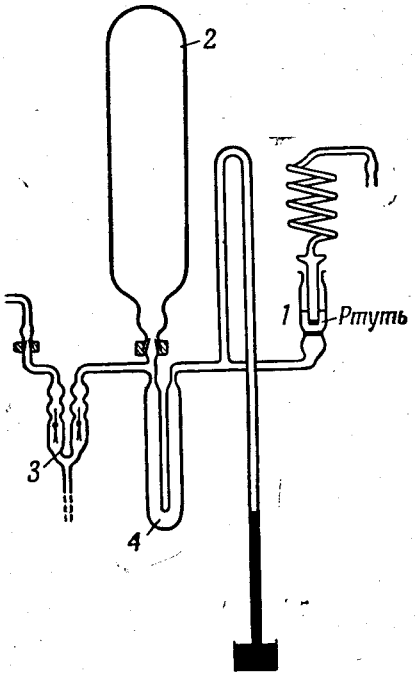


Рис. 46. Газовый сборник.
1—съемный клапан; *2*—газовый сборник; *3*—клапан Штока; *4*—сосуд для вымораживания газа.

Для ускорения фракционирования предложены также колонки для дестилляции при низких температурах, которые чрезвычайно сокращают работу. Мало того, в очень многих случаях, когда должна быть произведена фракционировка смеси веществ с очень близкими точками кипения, фракционированная перегонка таких веществ без применения этих колонок была бы вообще невыполнимой. Клузиус и Вольф [Clusius, Wolf, Z. Naturforsch., 2, 495 (1947)] описали такую установку (рис. 47). Изображенная на рисунке микроколонка сходна с описанной Клузиусом и Шанцером [Clusius, Schanzer, Z. physik. Chem., (A) 192, 273 (1943)], но способна вмещать 6—10 *мл* вещества.

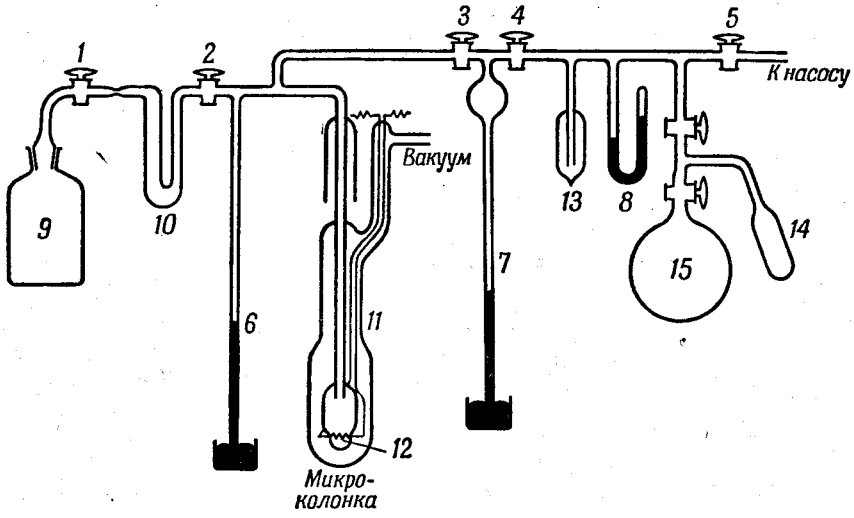
Для более точной характеристики полученных фракций, кроме значений давления паров, могут служить также точки плавления и молекулярные веса. Для определения точки плавления Шток предложил весьма простой прибор (рис. 48). При его применении сначала поднимают электромагнитом тоненькую стеклянную палочку с железным сердечником и затем конденсируют в нижнем шарике *1* такое количество вещества, которое может заполнить половину шарика. Веществу дают расплавиться и затем его замораживают. Лишь после этого, выключив электромагнит, опускают конец *2* стеклянной палочки на поверхность вещества и, медленно нагревая шарик *1* в бане, наблюдают момент, когда конец палочки начнет погружаться в вещество, что особенно заметно по имеющейся на палочке капельке красного или черного стекла *3*. В этот момент делают отсчет температуры, которую и можно считать точкой плавления. Молекулярный вес определяют следующим образом. Предварительно взвешенную в эвакуированном состоянии колбочку с краном и шлифами, объем которой заранее измерен, наполняют в установке газом с определенным измеренным давлением и после ее отделения от установки снова взвешивают. На основании данных о давлении, объеме и весе легко можно вычислить молекулярный вес. Гораздо быстрее можно достигнуть цели при помощи весов Штока с коромыслом. Принцип устройства этого прибора основан на подъемной силе кварцевого шара, плавающего в исследуемом газе, давление которого одновременно подвергается точному измерению. Подъем кварцевого шара компенсируется силой электромагнита (рис. 49). Такие весы Штока с коромыслом, очень удобные и портативные, имеются в продаже* [см. E. Lehrer, E. Kuss, Z. phys. Chem., 163, 73 (1933)].

Установка Штока хотя и в измененной форме в зависимости от каждой поставленной цели представляет собой стандартную установку для работы с легколетучими веществами. Если же необходимо работать с твердыми или жидкими веществами, чувствительными к действию воздуха, приходится специально приспосабливаться к каждому отдельному случаю. Для перекристаллизации препаратов, чувствительных к составным частям воздуха, а также вообще для получения химически чистых препаратов с успехом можно пользоваться прибором, описанным Улихом и изображенным на рис. 50 [H. Ulich, Chem. Fabr., 4, 278 (1931)]; такой же прибор, но с нормальными шлифами описан Фририхсом [F. Frierichs, Chem. Fabr., 4, 318 (1931)].

Конструкция этого прибора становится понятной при рассмотрении рисунка. При применении прибор либо заполняют через трубки *1*

* Фирма «R. Fuess», Берлин.

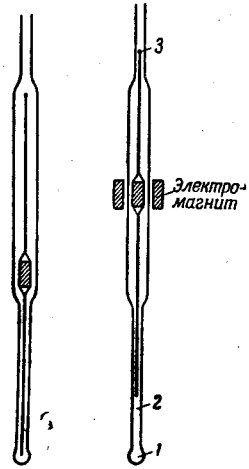
и *2* индифферентным газом, либо в зависимости от того или иного случая через него пропускают или, наоборот, эвакуируют из него индифферентный газ. В колбе *3* проводят первый процесс



Р и с. 47. Установка для фракционирования при низких температурах.

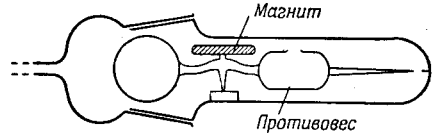
1—5—краны (или вакуумные краны); *6—8*—манометры; *9*—сборник для сырого газа; *10*—ловушка для промежуточной конденсации; *11*—микроколонка на 6—10 *мл* с вакуумной рубашкой и ограничителем уровня для охлаждающей бани; *12*—нагревательный элемент из платиноиридиевой проволоки. Микроколонка *11* по сравнению со всей установкой изображена в увеличенном масштабе. Объем между кранами *3* и *4* известен и служит для регулировки скорости выхода газа. Ректифицированный газ вымораживается в ловушке *13* и переводится при помощи глубокого охлаждения из сосуда *14* в приемник *15*.

растворения вещества, подлежащего очистке; при повороте колбы на 180° (так, чтобы колба *4* оказалась внизу) можно производить фильтрование жидкости от нерастворившегося осадка через пористую стеклянную пластинку *5*. Этот процесс можно выполнять как на холоду, так и при нагревании. Нагревание средней части прибора можно осуществлять либо парами растворителя, нагретого до кипения в одной из колб (*3* или *4*), либо при помощи разъемной нагревательной рубашки *6*, которую, если это нужно, можно прикрепить к прибору. Выделение чистых кристаллов осуществляют в колбе *4* либо путем охлаждения, либо путем выпаривания растворителя с одновременным отсасыванием его пара. Затем, повернув прибор снова на 180°,



Р и с. 48. Приборы для определения точки плавления.

отделяют кристаллы от маточного раствора, отфильтровывая их на пористой пластинке. Последующие процессы промывания, отсасывания и высушивания в вакууме (на холоду или при нагревании) собранного на фильтровальной пластинке кристаллического осадка можно также легко осуществить при помощи трубочек *1* и *2*. Затем препарат можно извлечь в токе индифферентного газа.



Р и с. 49. Весы с коромыслом для определения плотности газа.

Установка, оправдавшая свое назначение для процессов осаждения, очистки и отделения высокочувствительных веществ, например $Fe(OH)_2$ из водного раствора при полном исключении доступа воздуха, разработана Рилем и Фрикке [Rihl, Fricke, Z. anorg. Chem., **251**, 405 (1943)]. Установка и применение этого метода станут понятными при рассмотрении рис. 51,а—г. Прежде всего, установку (рис. 51,а) через трубку *1* (томпаковая гибкая трубка с металлическим краном и металлическими шлифами) наполняют сухим азотом, не содержащим кислорода. Затем краны *2* и *3* закры-

вают и через кран *4* эвакуируют газ. Потом закрывают кран *5*, впускают через кран *3* воздух и отделяют от установки ловушку *6* у шлифа *7*. Колбу *8* через трубку *1* наполняют азотом и в токе азота снимают колпачок с горлышка *9*. Через горлышко *9* колбу *8* наполняют раствором, пропустив этот раствор через фильтр с пористой стеклянной пластинкой; при этом твердые частички остаются на фильтре. Раствор в колбу *8* продавливают через фильтр азотом, вводимым через толстостенную резиновую трубку, присоединенную к горлышку *9*. В это время в колбе *10* (рис. 51,б) кипятят в токе азота дестиллированную воду. Закрыв зажим *11*, колбу переворачивают кверху дном и, открыв на короткое время зажимы *11* и *12*, наполняют трубки *14* и *15* чистой водой, не содержащей воздуха. Затем отделяют фильтрующие части *16* и *17* и при непрерывном пропускании азота надевают пришлифованную насадку *18*. В результате получается установка, изображенная на рис. 51, в. Поскольку азот пропускают непрерывно, воздух в установку проникнуть не может. После того как из находящегося здесь раствора выпадет осадок, в колбу *8* вводят воду. Осадку дают осесть, трубку *14* вдвигают вдоль параллельного шлифа *20* вплоть до поверхности осадка, жидкость из колбы *8* вытесняют азотом сначала к зажиму *11*, а затем через трубку *15* наружу. Затем осадок еще несколько раз промывают аналогичным образом водой из колбы *10*. Наконец, присоединяют снова большую ловушку *6* и эвакуируют газ. Большую ловушку охлаждают жидким воздухом или сухим льдом; спустя ночь в ней конденсируется бóльшая часть воды. На следующий день вещество становится уже довольно сухим. Его высушивают окончательно, открыв кран в колбочку *21*, наполненную фосфорным ангидридом. После этого установку снова заполняют азотом и надевают на нее сверху дополнительную часть (как показано на рис. 51,г). Перевернув колбу, порошок пересыпают в сосуд *22*. Можно, пропуская ток азота через кран *23*, снять колбу *8*, насадить вакуумный кран *24* и после эвакуирования газа ссыпать препарат в ампулу *25*. В заключение можно трубку ампулы *25*, содержащей полученный препарат, запаять в точке *26*. Подобный прибор описали И. Ноддак и В. Ноддак [J. Noddak, W. Noddak, Z. anorg. Chem., 215, 134 (1933)]. Этот прибор изображен на рис. 52. Он служит для промывания растворителем (в индифферентной атмосфере) вещества, расплавленного в токе азота и находящегося в фильтрующем тигле *1*, и для последующего высушивания в вакууме остатка на фильтре. Промывные жидкости вводят через воронку *2*; после этого производят эвакуирование газа и, наконец, присоединяют сосуд с фосфорным ангидридом.

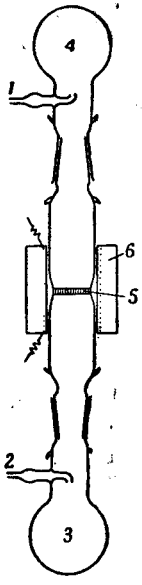
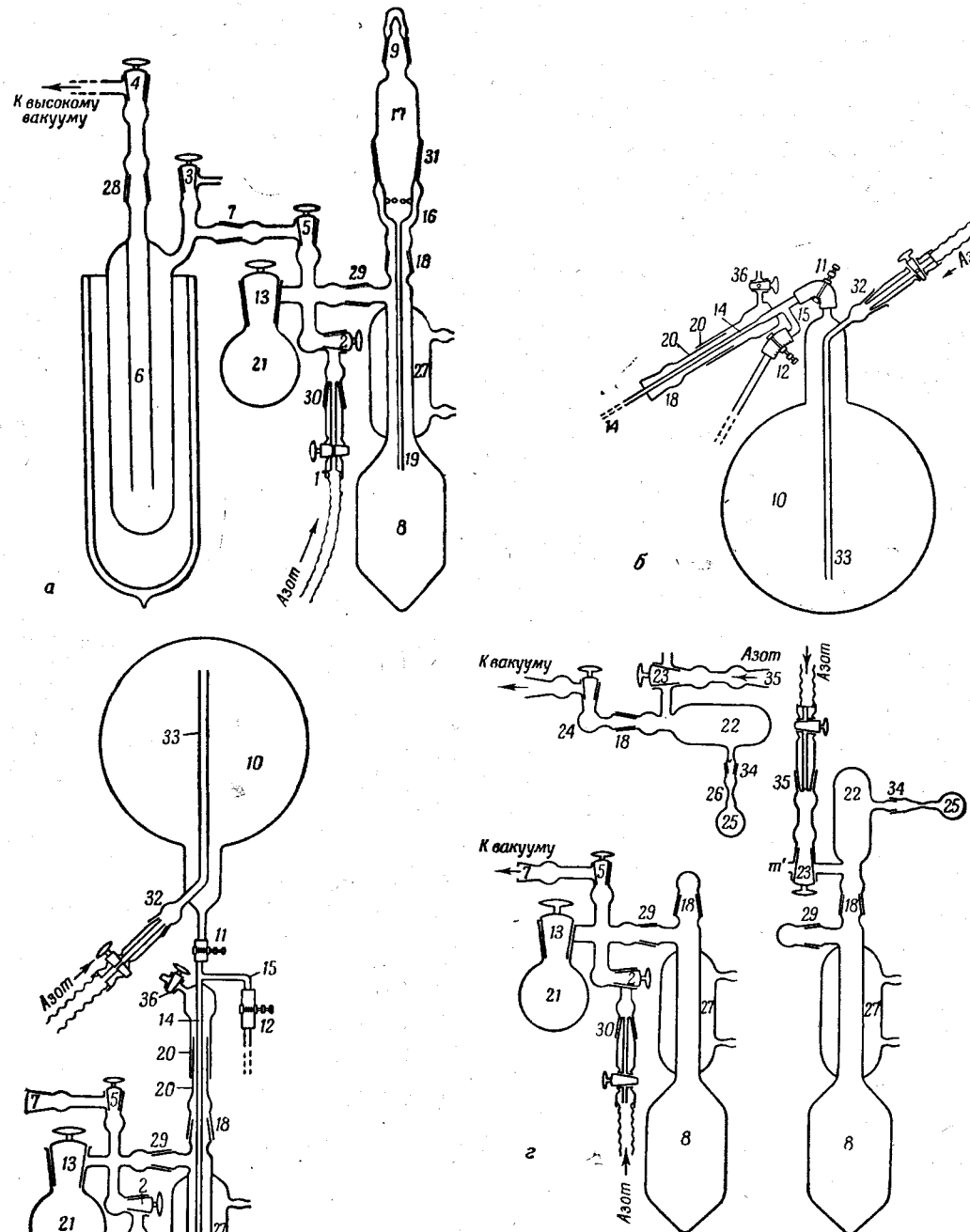


Рис. 50. Прибор для растворения и перекристаллизации.

Для проведения реакций без доступа воздуха между твердыми и газообразными веществами или между веществами, летучими при высокой температуре, описаны многочисленные и разнообразные приборы, приспособленные для специальных целей. Многие из таких реакций можно проводить с лодочкой, помещенной в трубку, внутри которой создан вакуум или находится индифферентный газ. При всех операциях, проводимых без воздействий извне (без нагревания, магнитных влияний), но связанных с необходимостью непосредственных манипуляций с реагирующими веществами, например при введении их в прибор или изъятии из последнего, а также при введении в установку на длинных стержнях приспособлений для измельчения, разделения или перемещения реагирующих веществ в приборе и т. п., для удаления из установки защитного газа всегда следует оставлять только одно отверстие. В этом случае можно вводить эти приспособления навстречу току защитного газа, не опасаясь втягивания в нее воздуха.

Относительно многочисленных конструкций, выполненных в соответствии с этими основными положениями, здесь можно ограничиться лишь приведением некоторых литературных ссылок [7]. Однако необходимо подчеркнуть, что внимательное наблюдение за процессами, протекающими внутри трубки, в большинстве случаев весьма затруднительное из-за оптического искажения в согнутых стеклянных стенках, легко может быть осуществлено через плоскопараллельные стеклянные пластинки окна. Эти пластинки, как показано на рис. 53, можно прикреплять замазкой к коротким пришлифованным насадкам, надеваемым на трубки. Широкое распространение получили также изображенные на рис. 54 трубочки для хранения и отбора проб твердых веществ, чувствительных к действию воздуха. Общий принцип устройства этих трубочек основан на требовании, чтобы из них можно



Р и с. 51. а—прибор для осаждения, очистки и отделения препаратов без доступа воздуха; б—колба для воды, применяемая для осаждения и декантации; в—установка для осаждения без доступа воздуха. Положение вместе с колбой для воды; г—установка для осаждения без доступа воздуха. Положение при высушивании и переносе осадка.

1—тампаковая трубка с металлическим краном; *2—5, 13, 23, 36*—краны; *6*—вымораживающая ловушка вакуумной установки; *7, 9, 18.28—32, 34, 35*—шлифы; *8*—реакционная колба; *10*—колба для воды; *11, 12*—толстостенные резиновые трубки с зажимами; *14*—трубка для присоединения к колбе для осаждения; *15*—трубка для спуска использованной воды; *16*—насадка для фильтровальной трубки; *17*—фильтровальная трубка с пористой стеклянной пластинкой; *19*—трубка для введения фильтрата в реакционную колбу; *20*—параллельный шлиф; *21*—колбочка с фосфорным ангидридом; *22*—сосуд для переноса продукта реакции; *24*—кран для присоединения к вакууму; *25*—ампула для препарата; *26*—сужение для запаивания ампулы; *27*—холодильник; *33*—газоподводящая трубка.

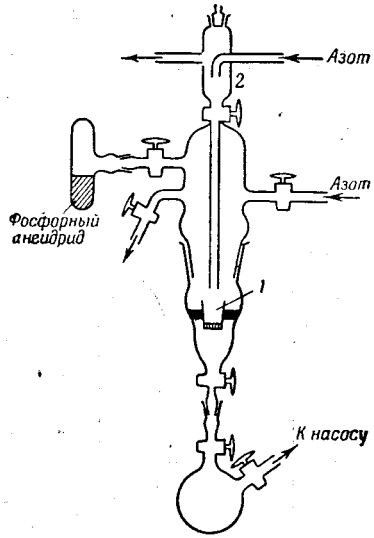


Рис. 52. Прибор для фильтрования без доступа воздуха.

было удалять воздух и чтобы при открывании их проходящий через трубочки индифферентный газ защищал вещество от соприкосновения с воздухом не только внутри трубки, но и у отверстия, из которого производится удаление всего или части содержащегося в трубочке вещества. Их устройство в основном воспроизводит «трубку Шленка», которая и была предложена как раз для указанной цели.

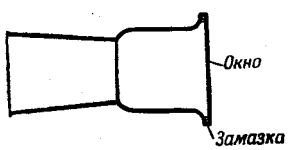


Рис. 53. Окно для наблюдения за реакцией, происходящей в трубке.

Проблема измельчения полученного в инертной атмосфере или в вакууме чувствительного к действию воздуха вещества для переведения его в капилляры с целью последующей съемки рентгенограммы или для перенесения его в другой сосуд, чтобы использовать при дальнейших реакциях, разрешена Цинтлем и Моравицем, сконструировавшими вакуумную шаровую мельницу. Последняя состоит из полого шара диаметром 10 *см* со стенками толщиной 4 *мм* (рис. 55), в котором помещено 10 шариков каждый диаметром 15 *мм*. Трубка *1*, отходящая от этого шара, несколько сужена, чтобы при высыпании перемолотого вещества она не оказалась закупоренной одним из шариков. Вещество и шарики вводят через трубку *2*; при этом через мельницу пропускают инертный газ. Затем газ эвакуируют и всю установку при помощи подходящего приспособления приводят во вращательное движение. Можно было бы, конечно, перемалывание проводить также в атмосфере инертного газа, однако все же рекомендуется работать в вакууме, потому что при этом предотвращается образование неплотностей в шлифах, а кроме того, исключается перенос тонкой пыли на значительное расстояние. Вращение доводят до 70—80 об/мин. В большинстве случаев достаточно перемалывать вещество в течение 1—2 час. [Z. anorg. Chem., **236**, 372 (1938)]. В той же статье описано и приспособление для заполнения капилляров.

Измельчение более крупных компактных кусков твердых веществ или же твердых веществ, прочно приставших к лодочке или тиглю, можно осуществлять в атмосфере индифферентного газа небольшой зуботехнической фрезерной

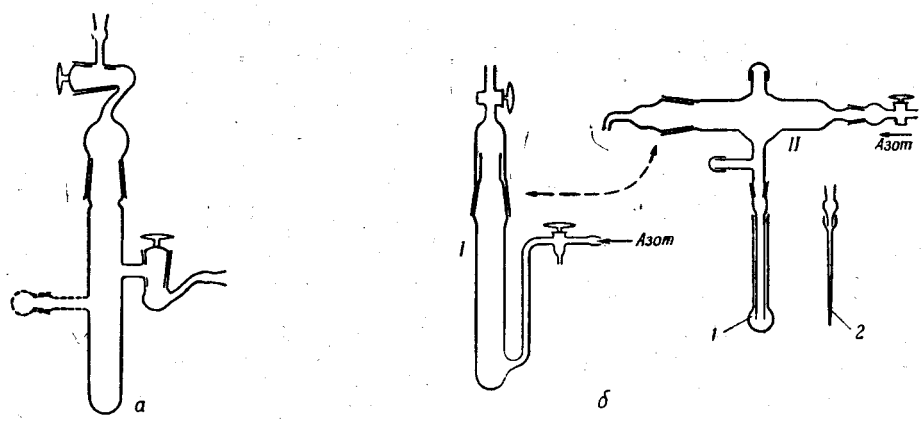


Рис. 54. Сосуды для хранения и переноса чувствительных к действию воздуха твердых веществ (трубка Шленка).

а—форма сосуда, оправдавшая себя в лабораториях Дармштадта и Фрейбурга; б—форма сосуда по Шмицу-Дюмону [Z. anorg. Chem., 248, 196 (1941)]. Часть *I*—для хранения; часть *II*—для перенесения проб препарата в стеклянные шарики или капилляры. *1*—стеклянный шарик для пробы; *2*—капилляр.

головкой. Относительно применения этого метода, разработанного главным образом для сплавов, чувствительных к действию воздуха, см. гл. III (раздел «Сплавы», стр. 841).

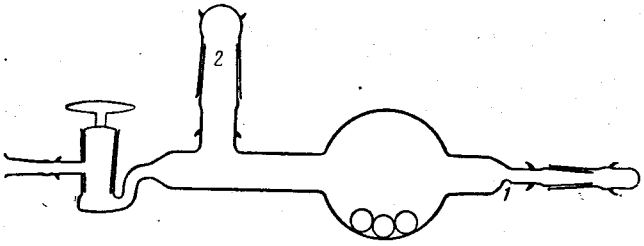


Рис. 55. Вакуумная шаровая мельница.

УСТАНОВКА ПО ФАРАДЕЮ

Бильц и его сотрудники с успехом применяли опытную установку по Фарадею для синтезов, проводимых взаимодействием неактивного металла с испаряющимся компонентом реакции без доступа воздуха, если при этом металл не нужно было нагревать до возможно более высокой температуры, а давление газообразного компонента реакции не могло привести к взрыву реакционного сосуда [E. F. Strotzer, W. Biltz, Z. anorg. Chem., 238, 69 (1938)]. Речь идет просто о запаянной трубке из стекла супремакс или кварцевого стекла для проведения реакции в вакууме между металлом и необходимым количеством других компонентов реакции (например, серы или фосфора), помещенных в различных концах трубки. Тот конец трубки, в котором находится металл, можно затем нагреть в зависимости от материала, из которого сделана трубка, до 700—1000°, а другой конец в зависимости от давления пара второго реагента—например до 400—500°. Нагревание продолжают до тех пор, пока реакция не пройдет в желаемой степени. Путем последующего нагревания до других, более низких температур избыток летучих компонентов может быть отделен от продукта реакции с металлом. Вскрыв трубку (если это необходимо, в атмосфере инертного газа), продукт реакции выделяют из смеси. Степень протекания реакции можно выявить путем последующего определения веса продукта реакции.

Газы

Как видно из изложенного выше, при работе с переходом от вакуума к атмосферному давлению часто приходится пользоваться индифферентными газами. Правда, получение их и очистка описаны в специальной части этой книги (гл. II), однако некоторые общие вопросы следует подвергнуть обсуждению уже здесь. Применяемые для работы азот, двуокись углерода, редкие газы, часто водород и почти всегда кислород, хлор, сернистый ангидрид и аммиак хранят в стальных баллонах (табл. 13). Вентили последних снабжены разными винтовыми нарезками.

Таблица 13

СТАЛЬНЫЕ БАЛЛОНЫ ДЛЯ СГУЩЕННЫХ ГАЗОВ

Газ	Опознавательный цвет на баллоне	Нарезка на вентиле	
		направление	диаметр, *мм*
Водород	Красный	Левая	19
Пропан	»	»	19
Ацетилен	Серый (светло-серый)	Специальное приспособление без нарезки	
Кислород	Голубой	Правая	24
Азот	Зеленый	»	22
Сернистый ангидрид	» (серо-зеленый)	»	22
Двуокись углерода	Серый	»	20
Аммиак	»	»	20
Аргон	»	»	20
Хлор	Серо-зеленый	»	21 (крупная нарезка)

Левыми нарезками снабжены баллоны, содержащие горючие газы, правыми—баллоны, содержащие все остальные газы. Однако соединительные правые нарезки баллонов тоже неодинаковы, а поэтому для разных газов приходится пользоваться также и различными вентилями. Кроме того, стальные баллоны в зависимости от содержащегося в них газа имеют опознавательные цвета.

В результате проведения этих мероприятий ошибки при использовании газов в значительной степени исключаются. Для выпуска газов из баллонов к вентилям присоединяют еще либо вентили точной регулировки (лучшими из них все еще являются вентили, сконструированные по модели Ле-Россиньоля), либо редукционные вентили (вентили, понижающие давление), позволяющие при помощи механизма, приводимого в действие пружиной, устанавливать на выходе газа определенное давление, в значительной

степени не зависимое от величины давления внутри баллона. Такие понижающие давление вентили можно приобрести в настоящее время в любом инструментальном магазине, так как они находят повсеместное применение при автогенной сварке. Они имеют, однако, часто тот недостаток, что не могут обеспечить при выпуске газа из баллона необходимую для лабораторных работ относительно постоянную и невысокую скорость истечения газа. Вентили Ле-Россиньоля в большинстве случаев портятся от чересчур сильного завинчивания, в результате чего повреждается тонкая вентильная игла. Обычно достаточным бывает завинчивать такой вентиль только в степени, в какой это удается сделать двумя пальцами без особого напряжения. Если после долгого применения вентиль становится не совсем плотным, то иногда иглу вынимают и тщательно протирают тряпкой и лишь в случае крайней необходимости обрабатывают самым тонким наждачным полотном. Если же и это не помогает, то лучше совсем закрыть газ, завинтив основной вентиль баллона.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗА

Наиболее распространенным из таких приборов все еще остается аппарат Киппа. Для получения газов, не содержащих воздуха (например, углекислого газа, применяемого для переведения других газов в азотометр), можно снабдить этот аппарат дополнительным приспособлением, которое обеспечивает в верхнем шаре непрерывное присутствие газа и предотвращает доступ воздуха в кислоту, служащую для разложения. Работа этого приспособления пояснена на рис. 56. Все большим и большим успехом пользуется также и «прибор Киппа по Хониш», обеспечивающий полное использование кислоты и ее перемешивание со свежим раствором кислоты. Впрочем, несколько сложная конструкция крана этого прибора иногда создает затруднения. Недостаток этих приборов заключается в том, что они мало эффективны в отношении выделения газов из соответствующих веществ. Для получения газов высшей чистоты с большим успехом можно пользоваться прибором, изображенным на рис. 57. При его помощи можно получать газы как из жидкостей и твердых веществ, так и из двух жидкостей. При этом в верхний шар всегда наливают жидкость. Прежде чем открыть кран *1*, во всем приборе можно создать вакуум, а при необходимости прокипятить и жидкости. Видоизмененная конструкция такого прибора предложена Боденштейном, который вместо крана *1* (рис. 57) применил пришлифованную пробку *1* (рис. 58). Эта пробка находится на конце стеклянной палочки, при помощи которой ее можно поднимать и опускать. Если вдоль этой пробки, а также вдоль соприкасающейся с ней пришлифованной поверхности сделать по небольшому желобку, доходящему до середины ее длины, то жидкость можно вводить также, не вынимая пробки, простым поворачиванием ее вокруг оси. При желании удалить газы из жидкости, находящейся в верхнем шаре, путем понижения давления необходимо, разумеется, уплотнить стеклянный стержень резиновой пробкой, предотвращающей доступ воздуха.

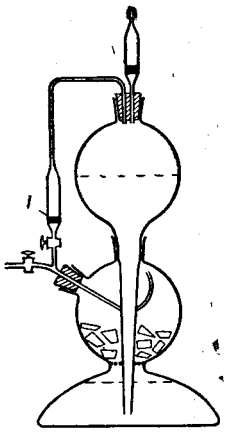


Рис. 56. Аппарат Киппа, изолированный от доступа воздуха.
1—ртуть над стеклянной пористой пластинкой.

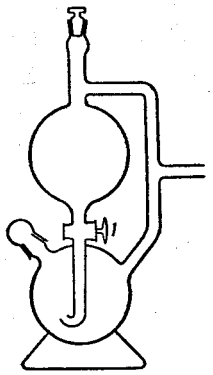


Рис. 57. Аппарат для получения и эвакуирования газа.

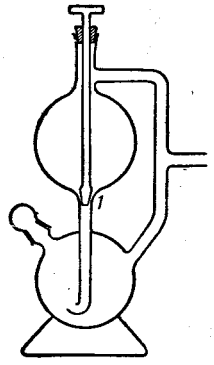


Рис. 58. Аппарат с капельной воронкой для получения и эвакуирования газа по Боденштейну.

ОЧИСТКА ГАЗОВ

Промывная способность обыкновенных промывных склянок невелика. Вообще для достижения сколько-нибудь достаточного взаимодействия между жидкостью, находящейся в промывной склянке, и пропускаемым газом необходимо, чтобы скорость течения газов не превышала 10 *л/час*. Скорость течения газов ориентировочно может быть оценена по числу пузырьков. При диаметре трубки около 5—6 *мм* выделение одного пузырька в секунду соответствует в обыкновенных промывных склянках скорости течения газа 1 *л/час*. Число пузырьков, равное 10 в секунду, т. е. такая скорость, при которой еще можно заметить глазом отдель-

ные пузырьки, представляет собой верхний предел. Гораздо эффективнее оказываются промывные склянки со змеевиком или с пористой стеклянной пластинкой.

В продаже имеются склянки со змеевиками двух типов. Первый тип (рис. 59, а) характеризуется наличием выдутого винта, прилегающего к стенкам сосуда. Преимущество склянки

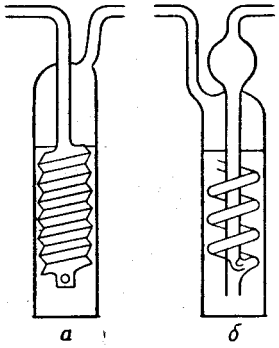


Рис. 59. Промывные склянки со змеевиками.

этого типа заключается в том, что вследствие значительного внутреннего пространства, занимаемого винтом в трубке, затруднено обратное движение промывной жидкости. Недостатком ее является наличие сравнительно небольшого количества промывной жидкости, а также возможность потери жидкостью промывной способности в результате ее недостаточной циркуляции как раз в наиболее ответственном месте, т. е. между стенками сосуда и винтом. Оба эти недостатка устранены в склянке другого типа (рис. 59, б), действие которой основано на принципе пневматического артезианского насоса «маммут». Выходящие через небольшое отверстие внизу газовые пузырьки увлекают за собой в змеевик промывную жидкость и наверху снова отбрасывают ее. В результате происходит активная циркуляция сравнительно большого количества промывной жидкости. Недостатки этой конструкции заключаются в том, что в склянке может произойти обратный переброс (чтобы с уверенностью исключить опасность обратного переброса, приходится присоединять к промывной склянке наверху еще один широкий сосуд). Кроме того, при этой конструкции склянок недопустимо превышать определенную максимальную скорость течения газа, так как иначе газ будет выходить внизу из отверстия, всасывающего жидкость большими пузырями, и эффективность промывной склянки тогда в значительной степени понизится. Однако при умеренных скоростях течения газа эту промывную склянку вследствие очень продолжительного действия на газ содержащейся в ней промывной жидкости следует отнести к наиболее эффективным приборам.

Путем разделения газа на мелкие пузырьки эффективность промывной склянки может быть чрезвычайно повышена; такое разделение газа осуществляется в общеизвестных промывных

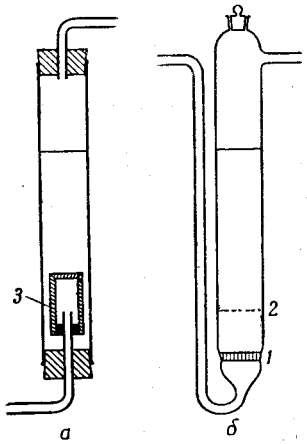


Рис. 60. Трубка для интенсивного промывания газов.
1—нуч; *2*—место припаивания трубки к нучу; *3*—глиняный сосуд.

склянках с пористыми пластинками из иенского стекла. Через эту стеклянную фритту (пористую пластинку) газ поступает в промывную жидкость. Для особенно тщательного промывания можно также в длинные стеклянные трубки, содержащие промывную жидкость, вставлять снизу стеклянную фритту (№ 1 или № 2), закрепляя ее при помощи резиновой пробки или даже путем припаивания. Проще, как показано на рис. 60, б, использовать нуч *1* из пористого иенского стекла, припаяв к его расширенной части по окружности *2* стеклянную трубку такого же диаметра. Особенно мелкого разделения пузырьков достигают, пользуясь в качестве фритты глиняным сосудом *3* (рис. 60, а); последний укрепляют резиновой пробкой на стеклянной трубке и вставляют при помощи второй резиновой пробки все это снизу в широкую стеклянную трубку. Резиновые пробки прочно привязывают. Наконец, эффективность промывания можно повысить также путем наполнения склянок осколками стекла или стеклянными бусами. Для продолжительных опытов, при которых приходится считаться с возможностью использования промывной жидкости до конца, можно применять промывную колон-

ку, изображенную на рис. 60, б, в которую наверху вместо пришлифованной пробки вставляют капельную воронку и где-нибудь около точки *2* дают возможность стекать использованной промывной жидкости. В этом случае оказывается возможным добавлять в процессе работы свежую промывную жидкость и соответствующее ее количество выпускать внизу.

ВЫСУШИВАНИЕ ГАЗОВ

Газы высушивают либо действием концентрированной серной кислоты в промывных склянках, либо общеизвестными высушивающими веществами: хлористым кальцием, хлорнокислым магнием, фосфорным ангидридом или силикагелем (голубым гелем).

Высушивающее действие этих различных веществ имеет, разумеется, предел; обработанные высушивающими веществами газы содержат еще некоторые количества воды, указанные в табл. 14, в соответствии с парциальными давлениями воды.

Таблица 14

ВЫСУШИВАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ГАЗОВ

Высушивающее вещество	Вода, остающаяся в газах, *мг/л*	Парциальное давление воды, *мм* рт. ст.
Хлористый цинк . . .	0,8	6
Хлористый кальций . .	0,2	1,5
Окись кальция	0,2	1,5
Силикагель	0,006	—
Серная кислота	0,003	$2{,}2\cdot10^{-2}$
Едкое кали	0,002	$1{,}5\cdot10^{-2}$
Хлорнокислый магний	0,002	$1{,}5\cdot10^{-2}$
Фосфорный ангидрид	$2{,}10^{-5}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$
Охлаждение до −80°	—	10^{-9}
» » −190°	—	10^{-16}

Хлористый кальций (а также натронная известь) сравнительно ограничены в своем действии. Приведенные для них значения относятся только к свежему хлористому кальцию, содержащему 1 молекулу воды. В частности, летом при повышенной комнатной температуре и после длительного применения может иногда оказаться, что парциальное давление воды в газе, выходящем из хлоркальциевой трубки, имеет величину в несколько миллиметров ртутного столба. В высоком вакууме высушивающие вещества от хлористого цинка до окиси кальция применять нецелесообразно, так как давление паров воды в них слишком высоко и они сами в вакууме выделяют воду. Силикагель в вакууме также можно применять только в том случае, если предварительно хорошо прокалить его в вакууме. Хлорнокислый магний можно рекомендовать, так как он по осушающему действию может быть почти приравнен к фосфорному ангидриду и его легко можно удалять из осушительных трубок. Силикагель (голубой гель) имеет то преимущество, что переход его окраски от голубой к розовой указывает тот момент, когда он уже оказывается истощенным; при перемене окраски содержание в нем воды приблизительно соответствует давлению равновесия водяного пара, равному 1,5 *мм* рт. ст. Его можно легко и любое число раз регенерировать (в сушильном шкафу при 200—250°); однако после этого необходимо пользоваться им с некоторой осторожностью, так как он способен поглощать в значительных количествах, кроме воды, и многие другие пары, что может привести к уменьшению выходов. Фосфорный ангидрид обычно содержит следы низших окислов фосфора, которые могут ухудшить процесс сушки. Испытание фосфорного ангидрида производят путем нагревания его раствора с небольшим количеством $AgNO_3$ и $HgCl_2$, причем в присутствии низших окислов наблюдается восстановление. Поэтому при высоких требованиях фосфорный ангидрид возгоняют в токе кислорода, лучше всего непосредственно в ту осушительную трубку, которую требуется им наполнить. Для более надежного окисления всех примесей реакцию ускоряют еще введением небольшого количества платиновой контактной массы. Осушительную трубку соединяют с другой стеклянной трубкой одинаковой длины, но, возможно, несколько большего диаметра, стеклянной трубочкой диаметром около 5 *мм* и длиной приблизительно 6 *см* (соединение осуществляют спаиванием). Осушительную трубку наполняют очень рыхлой стеклянной ватой и высушивают последнюю нагретым током сухого воздуха (для высушивания последнего достаточно применить хлористый кальций). В пустую трубку помещают затем незначительное количество платиновой фольги и вводят такое количество фосфорного ангидрида, чтобы над ним по длине всей трубки оставался свободный проход для газа. После этого пропускают медленно ток кислорода и слегка подогревают сначала трубку со стеклянной ватой, затем то место, где находится платиновая контактная масса, почти до размягчения стекла; путем нагревания приблизительно до темпера-

туры 200—300° медленно перегоняют фосфорный ангидрид, начав нагревание от платиновой фольги и продолжая его все дальше и дальше

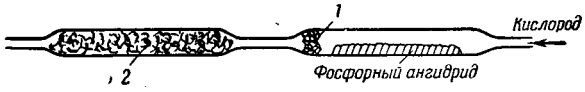


Рис. 61. Возгонка фосфорного ангидрида с целью его очистки.
1—платиновая фольга; *2*—стеклянная вата.

до конца трубки. Фосфорный ангидрид равномерно распределяется в стеклянной вате при соответствующем нагревании также и той трубки, в которой эта вата находится (рис. 61). Эту операцию можно выполнять также и в нагреваемой газом печи для сожжения. Осушительные трубки меньшей величины также наполняют стеклянными бусами или обрезками стеклянных трубок. Хорошо оправдавший себя тип легко взаимозаменяемых (вследствие вертикального положения шлифов) осушающих трубок изображен на рис. 62. Хлорнокислый магний, а также силикагель (голубой гель) можно вводить в рыхлой форме без носителей, так как эти вещества не так легко закупоривают трубку, как фосфорный ангидрид. Наиболее полное и тщательное высушивание осуществляют путем глубокого охлаждения, при котором газ пропускают через змеевик, опущенный в жидкий воздух или охлаждающую смесь из сухого льда и ацетона.

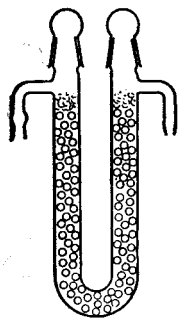


Рис. 62. Трубка для фосфорного ангидрида.

РЕДКИЕ ГАЗЫ

При описании операций по очистке газов следует отдельно упомянуть об очистке редких газов, которые в гл. II специально не рассматриваются. В первую очередь аргон, но наряду с ним также и гелий или неон являются непревзойденными защитными газами при работе с высокочувствительными веществами. Эти газы содержатся в стальных баллонах и могут быть очищены от обычных примесей (вода, кислород, двуокись углерода) по методам, применяемым также и для других газов (например, для азота). Однако особое внимание следует обратить на удаление примесей небольших количеств азота в редких газах, в особенности в аргоне. Азот связывают металлическими кальцием, магнием, титаном или цирконием. Хорошо применять для этой цели также и металлический уран.

Поглощение азота кальцием, который при этом переходит в Ca_3N_2, необходимо проводить при температуре 600—700°. Для этой операции кальций в форме стружек помещают в железную трубку. В соответствии с рис. 63 лучше

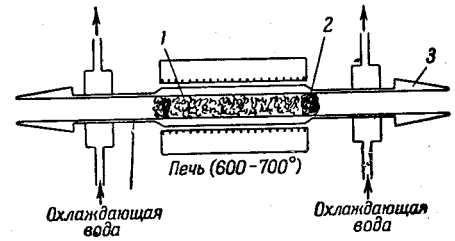


Рис. 63. Приспособление для поглощения азота кальцием или магнием.
1—кальциевые или магниевые стружки; *2*—стальные стружки; *3*—нормальный шлиф.

всего брать трубку длиной около 70 *см* из нержавеющей стали. Для достижения достаточно быстрого взаимодействия кальций следует активировать небольшим количеством Ca_3N_2 [O. Ruff, H. Hartmann, Z. anorg. Chem., **121**, 167 (1922); O. Ruff, E. Foerster, ibid., **131**, 321 (1923)].

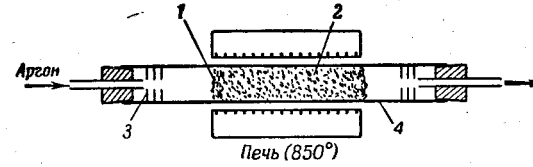


Рис. 64. Приспособление для поглощения азота титаном.
1—стальные стружки; *2*—порошкообразный титан; *3*—защита от излучения; *4*—кварцевая трубка.

Стружки магния также можно активировать действием металлического натрия, в результате чего они при температуре около 600° быстро поглощают азот. Перед первым нагреванием к стружкам магния в трубке добавляют небольшие кусочки натрия. Натрий распределяется в металлическом магнии самопроизвольно [G. Grube, H. Schlecht, Z. Elektrochem., **44**, 367 (1938)].

Примеси азота из редких газов удаляют, по Маллету [N. W. Mallet, Ind. Eng. Chem., **42**, 2096 (1950)], при помощи титана (или циркония). Для этого применяют кварцевую трубку диаметром около 2,5 *см* и длиной около 70 *см* (рис. 64), в которую вводят аргон (высушенный над хлорнокислым магнием). Между двумя тампонами из стальных стружек в трубке должно находиться около 150 *г* порошкообраз-

ного титана в слое длиной 25 *см*. Величина зерен порошкообразного титана не должна быть слишком малой; в противном случае через известные промежутки времени (после применения в течение рабочего дня) его следует снова разрыхлять путем перетирания и таким образом устранять комочки, образовавшиеся в результате спекания. Во избежание спекания при проведении реакции трубку нагревать до температуры выше 850° следует только в тех случаях, когда титан берут в виде очень крупных стружек. Перед употреблением из обычного продажного титана следует удалять водород, содержащийся в нем в слишком большом количестве, нагреванием в вакууме. После того как в процессе работы 1 *г* титана поглотит 30—40 *мл* азота (или кислорода), поглощающая способность находящегося в трубке титана оказывается сильно пониженной и титановый поглотитель следует возобновить. Поглотитель можно исчерпывающим образом использовать, не боясь проскока азота, присоединив к трубке, подводящей газ, вторую трубку с титаном, поглощающим азот.

СКОРОСТЬ ТЕЧЕНИЯ ГАЗА

Оценку скорости можно производить путем счета пузырьков (см. стр. 61). Точное измерение скорости производится при помощи ротаметра или дифференциального манометра. Действие ротаметра основано на вовлечении вращающихся конических поплавков в калиброванные слегка конические трубки. Эти приборы имеются в продаже в готовом калиброванном виде. У дифференциальных манометров оба колена U-образной трубки соединены вверху газопроводящим капилляром (рис. 65). Скорость течения пропорциональна разности давлений перед капилляром и за ним. При точных измерениях температуру капилляра необходимо поддерживать на постоянном уровне. Весьма целесообразно включать параллельно капилляру стеклянный кран. При угрожающем повышении показаний манометра можно даже в самый последний момент, открыв кран, предотвратить переброс манометрической жидкости; попытка избегнуть этой неприятности путем регулирования подачи газа, как показывает опыт, в большинстве случаев оказывается запоздалой. Присоединенная к манометру трубочка позволяет заполнять его жидкостью; заполнение следует производить после установки и высушивания манометра. После заливки трубку для наполнения запаивают. Жидкостями для наполнения манометра могут быть в зависимости от цели, для которой служит манометр, концентрированная серная кислота, парафиновое масло, апиезоновое масло, бромнафталин, ртуть, а также подкрашенная вода. При применении манометров с косо установленной трубкой

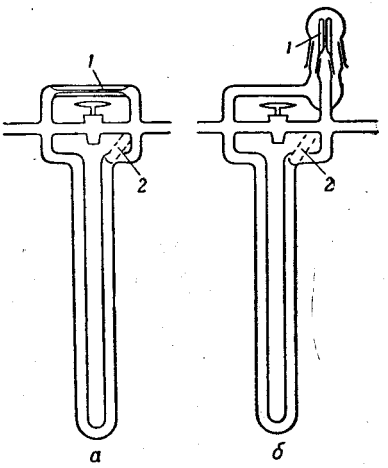


Рис. 65. Дифференциальный манометр.
1—капилляр; *2*—патрубок для заполнения манометра.

удается точно измерять также и весьма незначительные скорости течения газа лишь с небольшим торможением в капиллярах. В продаже имеются удобные типы таких приборов. Их можно очень легко изготовить в лаборатории. Тормозящий капилляр в приборе модели, изображенной на рис. 65, б, очень легко можно заменить новым капилляром. Для каждого газа необходимо производить особую калибровку.

ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ГАЗА

Эти измерения осуществляются при помощи прокалиброванных газометров или газовых бюреток. Газовая бюретка с постоянным давлением описана Шенком [Schenk, Z. anorg. Chem., **233**, 393 (1937)]. Кроме того, для этой же цели применяют газовый счетчик, имеющийся в продаже также и для очень точных измерений. Он может быть, в частности, применен для калибровки реометров.

ЗАПАСЫ ГАЗОВ

Газы сохраняют в газометрах Главный недостаток обыкновенных простых газометров заключается в том, что они, за исключением газометров с колоколом, не допускают выпуска

газа при постоянном давлении. В газометрах новых конструкций этот недостаток устранен тем, что трубка из верхнего сосуда не доходит до дна резервуара, но погружена в переливной сосуд. Такие газометры легко можно изготовить из больших реактивных склянок или из 50-литровых баллонов. Расположение трубок показано на рис. 66. Доходящая до дна склянки трубка *1* служит для отвода жидкости гидравлического затвора снова в склянку *2*, что может быть достигнуто путем повышения давления в

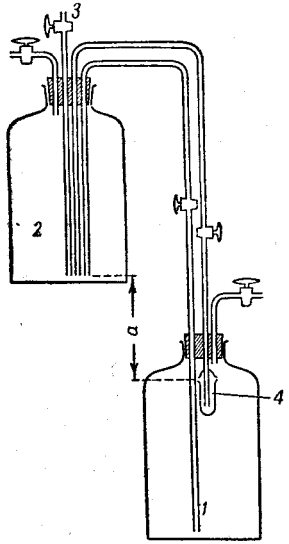


Рис. 66. Газометр с постоянным давлением.
1,3—трубки; *2*—верхняя склянка; *4*—переливной сосуд.

нижнем сосуде или понижения давления в верхнем сосуде. Погруженная в верхний сосуд трубка *3* превращает его в сосуд Мариотта. Давление газа соответствует разности высот *a* между выпускными отверстиями этой трубки и переливной трубки в нижнем сосуде. Такие газометры работают весьма надежно. Авторы этого раздела книги сами проверили, что раз установленная скорость истечения газа остается вполне постоянной в течение многих часов. Недостатком такого газометра является необходимость использования значительных количеств жидкости для гидравлического затвора. Применение прокипяченных и насыщенных растворов поваренной соли уменьшает опасность загрязнения примесями. Для многих целей применяют также парафиновое масло, очищенное от примеси газов нагреванием в вакууме. Газометры с колоколом, в которых колокол погружен в узкий кольцевой, наполненный ртутью зазор, еще лучше предохраняют газ от загрязнения примесями. Такие газометры ограничены в своих размерах вследствие все же значительного количества ртути, требующейся, несмотря на их особую конструкцию. Для направления движения колокола (рис. 67) применяется деревянный корпус. Конечно, в тех случаях, когда требуется неподвижное присоединение газометра к установке, для притока и выпуска газа

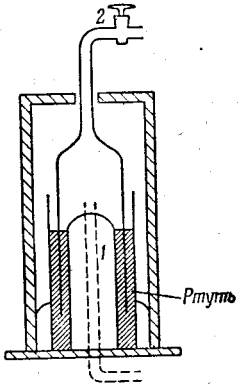


Рис. 67. Газометр с колоколом.

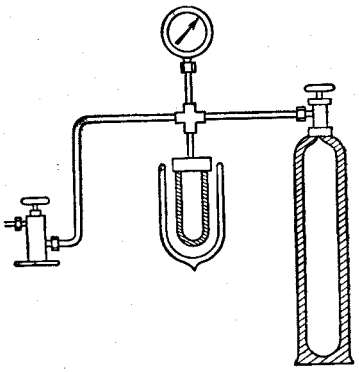


Рис. 68. Установка для перевода газа в стальной баллон.

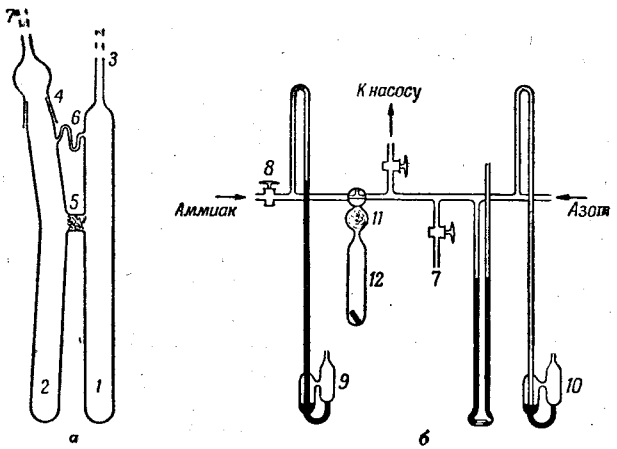
вместо гибкой трубки, присоединенной к крану *2*, можно пользоваться припаянной стеклянной трубкой *1* (на рис. 67 она изображена пунктиром). Часто для хранения запасов газа проще заполнять газами под давлением эвакуированные стальные баллоны. Для этой цели можно воспользоваться небольшим рассчитанным на высокое давление сосудом, охлаждаемым жидким воздухом. В этом случае газ конденсируют в сосуде до жидкого состояния и затем переводят его через медный капилляр в стальной баллон высокого давления (рис. 68).

При желании получить смесь газов в стальных баллонах (например, когда вводят в один и тот же баллон сначала азот под давлением 30 *ат*, а затем из другого баллона водород до достижения общего давления 120 *ат*, чтобы получить готовую смесь для синтеза аммиака) необходимо учитывать, что газы при столь высоких давлениях обладают значительной вязкостью, затрудняющей хорошее перемешивание их друг с другом даже в течение многих суток. Поэтому необходимо позаботиться о соответствующей конвекции путем нагревания части баллона (например, верхней части косо поставленного вниз горлом баллона) настольной 60-ваттной лампой в течение 24 час. Весьма целесообразно

в этих случаях периодически производить газовый анализ смеси до достижения постоянных результатов.

Работа со сжиженными газами в качестве растворителей

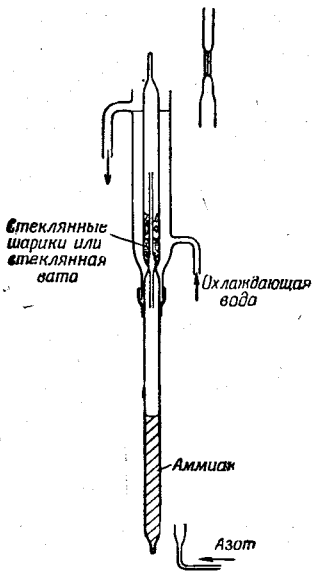
Для процессов со сжиженными газами, например аммиаком, сернистым ангидридом, фтористым водородом и др., разработано много удобных приборов различных конструкций, при помощи которых можно осуществлять



Р и с. 69. Установка для проведения реакций в жидком аммиаке. а—реакционная трубка; б—установка для конденсации.

1,2—колена трубки; *3*—трубка; *4*—шлиф; *5—6*—соединительные трубки; *7*—место присоединения Н-образной трубки к установке; *8*—кран; *9,10*—клапаны избыточного давления; *11*—уловитель брызг и тумана; *12*—сосуд для конденсации, высушивания и хранения аммиака.

все такие операции, как осаждение, фильтрование, промывание, высушивание и т. п. (в том числе и титрование), при полном исключении доступа воздуха и влаги частью в вакууме или под давлением пара данного сжиженного газа, частью же в атмосфере инертного газа. Небольшое число рассматриваемых ниже приборов никоим образом нельзя считать исчерпывающим. Цинтль и Кон [Zintl, Kohn, Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 195 (1928)] описали тановку для проведения реакции между солью и щелочным металлом, растворенным в сжиженом аммиаке; эта реакция может иметь разноразное применение (рис. 69). Главную часть тановки составляет Н-образная трубка ис. 69,а), в колене *1* которой находится соль последствии это колено запаивают в точке а в колене *2*—щелочной металл. Н-образю трубку в точке *7* подвижно (например, и помощи томпаковой гибкой трубки) присоединяют к установке. Затем в установке создают вакуум. Аммиак поступает через кран *8* (рис. 69, б) и сжижается в баллоне *12*. Для высушивания аммиака в баллоне находится некоторое количество натрия. Отсюда аммиак переводят и сжижают в коленах *1* и *2*. Франклин и Краус [Franklin, Kraus, J. Am. Chem.



Р и с. 70. Промывная трубка для экстрагирования жидким аммиаком.

Soc., **23**, 277 (1900)] показали, что аммиак, один раз перегнанный над натрием, уже является вполне чистым и сухим. После растворения натрия в колене *2* полученный раствор, наклонив Н-образную трубку, переливают через трубку *5* в колено *1*. Соединительная трубка *6* служит для выравнивания давлений. После окончания реакции аммиаку дают испариться, эвакуируют газ и колено *1* охлаждают жидким воздухом, чтобы добиться удаления вещества, находящегося на стенках. После этого установку наполняют азотом, отрезают трубку в точке *3* и в токе азота раздавливают вещество стеклянной палочкой, просунутой через трубку *3*. Для промывания вещество ссыпают в атмосфере азота в промывную трубку (рис. 70) [A. Stock, B. Hoffmann, Ber. dtsch. chem. Ges., **36**, 895 (1903)], которая внутри содержит вставную трубочку, окруженную стеклянной ватой или маленькими стеклянными шариками. Всю трубку тщательно высушивают. При наполнении снизу пропускают азот, после чего трубку запаивают сначала внизу, а потом—после создания вакуума и переведения в

трубку сжиженного аммиака—также вверху. Затем трубку нагревают до комнатной температуры и охлаждают ее сверху водой или льдом. Сжижающийся наверху аммиак экстрагирует находящееся на стеклянной вате вещество, экстракт стекает через нее вниз, а через вставную трубочку кверху проникают и наверху сжижаются все новые и новые количества аммиака.

Подобная же установка для проведения реакции щелочных металлов, растворенных в жидком аммиаке, с твердыми веществами, описанная Брауером и Штейном [G. Brauer, V. Stein, Z. Naturforsch, **2b**, 323 (1947)], изображена на рис. 71. Щелочной металл предварительно запаивают в небольшие ампулы, снабженные на конце маленькими крючочками, при помощи которых их подвешивают на тонкой проволочке. После отламывания кончиков эти ампулы вводят в реакционный сосуд. При нагревании металл расплавляется в токе азота и стекает в ответвление *1*, затем в этом же ответвлении сжижают аммиак. Твердое вещество предварительно вносят в ответвление *2*. Наконец, наклонив прибор, оба вещества приводят во взаимодействие. Продукт реакции после отгонки аммиака переводят в ампулы для анализа, в капилляры—для снятия рентгенограмм или в запасные сосуды типа изображенного на рис. 54,*а* (стр. 59), из которых продукт затем можно взять для дальнейшей работы.

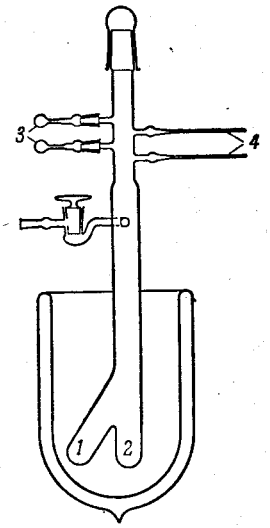


Рис. 71. Прибор для проведения реакций в жидком аммиаке.
1,2—ответвления трубки; *3*—ампулы для продукта реакции, предназначенного для анализа; *4*—капиллярные трубочки.

Установка для проведения реакции между жидкими веществами и жидким аммиаком, при которой образуются твердые осадки, описана Шварцем и Шенком [R. Schwarz, P. W. Schenk, Ber. dtsch. chem. Ges., **63**, 296 (1930)], а также Шварцем и Жанмером [R. Schwarz, L. A. Jeanmmaire, Ber. dtsch. chem. Ges., **65**, 1443 (1932)].

Цинтль, Губо и Дулленкопф [E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, Z. phys. Chem., (A) **154**, 1 (1931)] описали прибор для титрования в жидком аммиаке нормальными растворами реактивов в жидком аммиаке.

Близкие по характеру приборы описали Юза и Шмитц-Дюмон с сотрудниками. В их работах [8] приведена новейшая рекомендуемая литература, опубликованная по данному вопросу.

Процессы, проводимые в электрических разрядах

Обыкновенно различают так называемые «тихие разряды» при атмосферном давлении и «тлеющие разряды» при пониженном давлении. Другие формы разрядов, например дуговые, можно здесь не принимать во внимание, потому что в этом случае специальное действие разряда перекрывается термическими эффектами.

Тихие разряды получают в озонаторе Сименса—системе, состоящей из двух концентрических трубок, между которыми пропускают газ, подлежащий обработке (см. раздел «Кислород, озон», стр. 179).

Тлеющие разряды получают при пониженном давлении (< 10 *мм* рт. ст.) между электродами (алюминий, железо), которые связаны с мощным источником высокого напряжения (около 6000 *в*, 100—200 *ма*). В тех случаях, когда металлические электроды мешают процессу, можно работать также и с безэлектродными разрядами. Их получают, помещая шарообразный или имеющий форму короткого цилиндра разрядный сосуд в катушку из малого числа витков толстой медной проволоки (первичная обмотка трансформатора Тесла). Эту катушку в качестве колебательного контура подключают в цепь высокочастотного генератора (искрового или лампового). Особенно интенсивно действуют импульсные искровые разряды постоянного тока, возбуждаемые путем зарядки трансформатором высокого напряжения через выпрямитель и через высокоомное

сопротивление конденсатора достаточной емкости. После достижения пробивного напряжения конденсатор разряжается через искровой промежуток и через разрядную лампу. При этом возникает чрезвычайно интенсивный и короткий импульс тока. На короткое время (10^{-5} сек.) в разрядной цепи возникает сила тока, измеряемая многими сотнями ампер. Такие приборы особенно применимы для получения активного азота. Описание соответствующих установок можно найти в [9].

Для изготовления электродов пользуются по возможности тонкими листами алюминия,

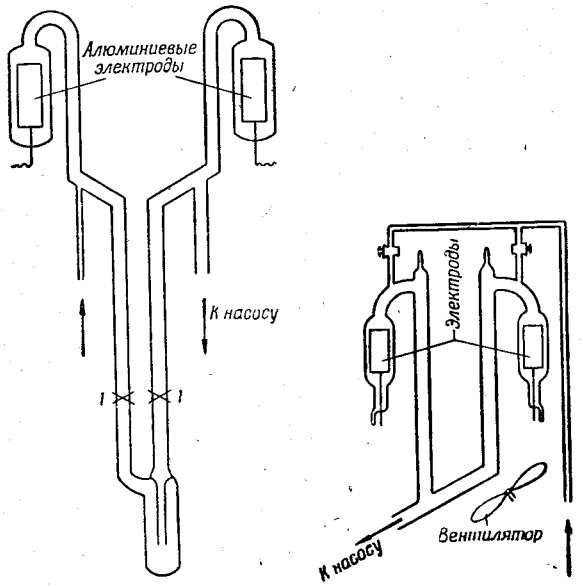


Рис. 72. Разрядная трубка.
1—места запаивания или отрезания для отделения вымороженного в ловушке продукта реакции.

так как последний в наименьшей степени подвергается распылению. Для галогенов необходимо брать железную трубку, охлаждаемую водой (установка по Швабу [9]). Если электроды приближены к стенкам расширенной на концах разрядной трубки на достаточное расстояние, то трубку диаметром приблизительно 20 *мм*, снабженную на концах алюминиевыми электродами толщиной 40 *мм*, можно нагружать без особого охлаждения током 200—300 *ма*. При более высоких нагрузках ее охлаждают при помощи вентилятора.

Два подходящих типа таких разрядных трубок изображены на рис. 72. Чрезвычайно важным при работах с электрическими разрядами (особенно когда один из компонентов—газ, не конденсирующийся при охлаждении жидким воздухом) является наличие эффективных насосов. Например, чтобы пропустить через прибор в течение 1 часа 1 моль газа при давлении 1 *мм* рт. ст., необходимо пропустить 17 000 *л* газа (т. е. каждую секунду по 5 *л*). Поскольку часто приходится работать с еще более низкими давлениями (0,3—0,5 *мм* рт. ст.), то совершенно необходимо располагать насосами чрезвычайно высокой производительности, а также трубами диаметром по меньшей мере 20 *мм*.

Очистка веществ

Очистка веществ осуществляется чаще всего путем их перегонки, возгонки или перекристаллизации. В некоторых случаях можно пользоваться и механическими методами отмучивания и разделения по удельному весу. Успех операций по очистке контролируется либо аналитическими методами, либо путем определения физических констант—главным образом точек плавления, точек кипения или давления пара.

ПЕРЕГОНКА

При высоких требованиях к тщательности перегонки или для ее ускорения применяют перегонные колонки. Недостатком перегонных колонок прежде было то, что всегда более или менее значительная доля фракционируемой жидкости задерживалась (hold up) на тарелках. Это обстоятельство приводило раньше к тому, что эффективного фракционирования можно было достигнуть лишь при работе со значительными количествами вещества. Этот недостаток в колонках современных конструкций удалось в значительной степени преодолеть. Лучшие результаты можно получить, проводя перегонку в колонке длиной 60 *см* (с насадкой из колец Рашига), защищенной от теплоотдачи надетой на нее стеклянной трубкой (рис. 73). Регулируя перегонку таким образом, чтобы приблизительно на 2—3 капли, стекающие обратно в куб, приходилась одна капля, перегоняющаяся в приемник, можно достигнуть достаточно хорошего разделения смеси жидкостей. При более высоких требованиях к тщательности перегонки приходится применять колонки Янцена или Подбильняка (рис. 74). Главной частью колонки Янцена является длинная спиральная вертикальная трубка, снабженная наилучшей тепловой изоляцией в виде припаянной к ней посеребренной стеклянной рубашки, внутри

которой создают вакуум. Соотношение между количествами дестиллята и флегмы (стекающей обратно в куб жидкости) можно регулировать краном (см., например, Bernhauer, Einführung i. d. org. chem. Laboratoriumstechnik, 3 u. 4 Aufl., Wien, 1944, S. 119). Колонка Подбильняка служит для фракционирования сжиженных газов. С очень небольшой задержкой жидкости

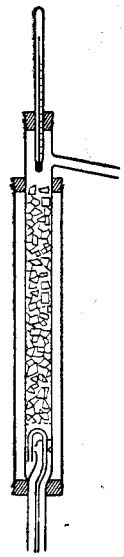


Рис. 73. Дестилляционная колонка с кольцами Рашига.

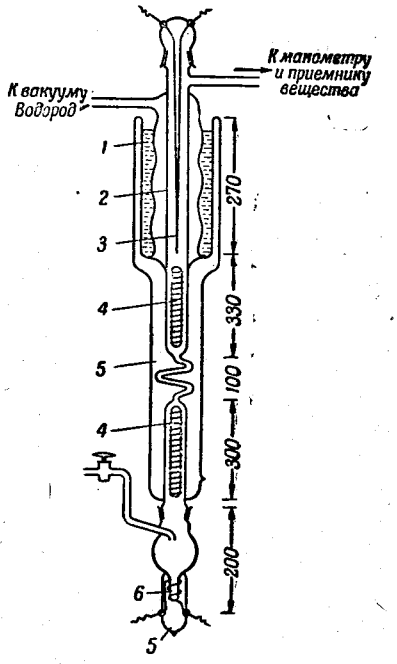


Рис. 74. Дестилляционная колонка Подбильняка.

1—охлаждающая баня; *2*—пространство, заполняемое водородом под различными давлениями; *3*—термопара; *4*—фракционировочный змеевик; *5*—пространство, находящееся под вакуумом; *6*—нагревательный элемент. Размеры в миллиметрах.

на тарелках работают колонки с вращающейся металлической лентой, которые изготовляют также по типу микроколонок*.

ПЕРЕГОНКИ В ВАКУУМЕ

Обычные приборы для перегонки в вакууме настолько общеизвестны, что они не требуют здесь особого рассмотрения. Хотя главное применение перегонки с небольшим расстоянием между конденсатором и поверхностью нагрева и перегонки со стекающей пленкой относится больше к области органической препаративной химии, однако эти методы находят применение и при некоторых неорганических препаративных операциях. Названный метод перегонки основан, как известно, на том, что вещество в тонком слое проходит над нагревательным прибором и что при предельно низком давлении более летучие компоненты смеси осаждаются на противолежащих охлажденных стенках сосуда.

В этой области был предложен целый ряд аппаратов различных конструкций; одна конструкция, например, более подробно описана в разделе «Сера» (стр. 181) в связи с изложением синтеза многосернистого водорода.

ВОЗГОНКА

Кроме известных приборов для возгонки, из которых простейшим является стакан с поставленной на его отверстие колбой, наполненной водой, следует указать на вакуумные приборы для возгонки, которые легко можно изготовить из общеизвестных стаканов иенского стекла, снабженных крышкой с отверстием. Рис. 75 поясняет конструкцию такого прибора.

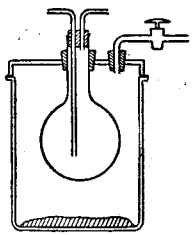


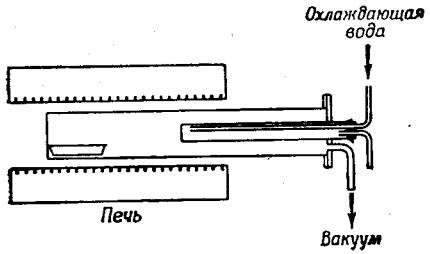
Рис. 75. Прибор для возгонки в вакууме.

Вакуумная возгонка, однако, прежде всего применяется для очистки металлов. Необходимые для этого процесса части прибора, за исключением отсасывающего насоса высокой производительности (большинство металлов выделяют при нагревании значительные количества газов), сравнительно несложны. Для него необходима только кварцевая, керамическая или металлическая (например, стальная) трубка большого диаметра, в которой перегоняющийся металл либо собирается непосредственно, либо конденсируется на введенном в нее концентрическом пальцеобразном холодильнике, в котором циркулирует вода. На этом холодильнике осаждается возогнанный металл, и он должен быть устроен так, чтобы после прекращения перегонки его легко можно было извлечь из трубки. На рис. 76 пояснен принцип конструкции такого прибора. Конструкция может быть несколько видоизменена в зависимости от сорта материала [см., например, о кварцевых приборах у Клемма и Фогеля: W. Klemm, H. U. Vogel, Z. anorg. Chem., 219, 45 (1934)].

Труднолетучие металлы удается возгонять в небольшом количестве из сильно нагретой вольфрамовой лодочки на расположенную близко от нее охлажденную поверхность. Необ-

* Например, фирма «E. Haage», Мюльгейм (Рур).

ходимые для этого приспособления очень близко соответствуют описанным на стр. 34 печам с вольфрамовыми трубками, в которых, однако, в этом случае нагревателем является



Р и с. 76. Возгонка на пальцеобразный холодильник.

не трубка, а открытая лодочка, выгнутая из тонкого вольфрамового листа.

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Процесс кристаллизации в существенной степени зависит от двух факторов: от скорости кристаллизации и от числа зародышей кристаллизации. В сильно пересыщенных растворах число зародышей кристаллизации велико, вследствие чего и происходит образование множества мелких кристаллов. В тех случаях, когда раствор пересыщен лишь в незначительной степени, процесс определяется скоростью кристаллизации. В этих условиях образуется лишь незначительное число кристаллов, которые зато отличаются крупными размерами. Несмотря на то, что особенно красиво образованные кристаллы не отличаются вопреки высказывавшимся ранее взглядам высокой степенью чистоты, так как содержащиеся в них включения маточного раствора обусловливают их загрязнение, все же получение крупных кристаллов имеет для кристаллографических целей столь важное значение, что следует вкратце остановиться на методах их получения.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

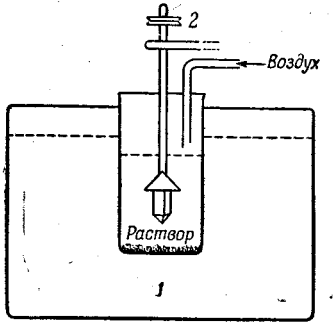
Наиболее крупные монокристаллы можно получить из газовой фазы, из раствора, из расплавленной массы, а в случае металлов—путем рекристаллизации последних [10].

Выращивание кристаллов из газовой фазы (возгонка) осуществляется путем запаивания вещества в продолговатые стеклянные или кварцевые ампулы и поддержания в течение некоторого времени по длине этих ампул некоторого градиента температуры. Этот процесс требует в большинстве случаев затраты значительного времени и применяется с успехом лишь тогда, когда другие способы не могут привести к желаемым результатам или когда физические константы препарата создают особенно благоприятные условия для применения возгонки.

Выращивание кристаллов из раствора осуществляется путем оставления в этом растворе для роста заранее полученных зародышей затравок или осколков кристаллов. При этом следует иметь в виду следующие общие правила. В случае если раствор находится в покое, следует позаботиться о применении возможно лучшей тепловой изоляции с целью чрезвычайно медленного охлаждения термически пересыщенного раствора или с целью поддержания постоянной температуры в течение медленного процесса испарения растворителя (сосуды Дьюара, термосный ящик, термостат с медленным понижением температуры). В сосудах большого объема крупные кристаллы удается получить легче, чем в узких сосудах. Зародыши кристаллов на дне сосуда являются помехой для беспрепятственного роста выращиваемых кристаллов; их образование следует по возможности предотвращать, например, путем применения сосуда с отполированным дном. После каждой кристаллизации следует отбирать наиболее совершенно образованные кристаллы, которые можно было бы применить для дальнейшего выращивания. Эти кристаллы потом снова погружают в насыщенный при нагревании раствор; в момент их погружения степень насыщения раствора не должна быть полной. При каждой новой кристаллизации необходимо для равномерного роста кристаллы перекладывать. Отдельный хорошо образованный кристалл можно также подвешивать в растворе на ниточке или на проволочке. Не следует допускать, чтобы небольшие кристаллы падали с поверхности жидкости на выращиваемый кристалл. Поэтому последний защищают от такого попадания на него кристаллов крышкой, например, из волокнистого материала.

Равномерному росту сильно способствует приведение кристалла или раствора в движение, потому что последнее лучше устраняет местные колебания температуры и концентрации. Таким образом, отнюдь не обязательно встряхивание при охлаждении, которое ранее признавалось весьма важным фактором при получении хорошо образованных крупных кристаллов. Кристалл либо поворачивают в неподвижном растворе, либо дают возможность

жидкости протекать мимо неподвижного кристалла. Для первого случая Джонсон предложил простой прибор, изображенный на рис. 77. Ток воздуха регулирует скорость испарения растворителя. Над выращиваемым кристаллом расположена защитная крышка. Для второго случая с подвижной жидкостью весьма пригодным оказался простой прибор в виде зажатой в наклонном положении круглодонной колбы, помещенной в термостат с постепенно понижающейся температурой и приводимой в медленное вращение вокруг оси. Высоким требованиям

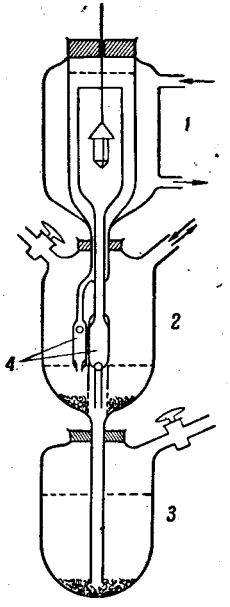


Р и с. 77. Выращивание монокристалла с приведением его в движение.
1—термостат; *2*—мешалка без лопастей.

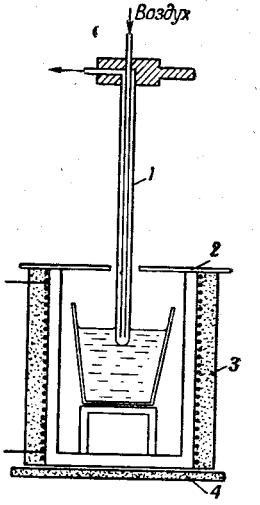
удовлетворяет описанный Наккеном и изображенный на рис. 78 прибор. Перекачка раствора, все время насыщающегося в средней части этого прибора, осуществляется при помощи двух обратных клапанов и присоединенной к патрубку сосуда *2* воздухонагнетательной резиновой груши.

При выращивании кристаллов из расплава следует избегать одновременного роста кристаллов вокруг значительного числа центров кристаллизации. Следует позаботиться о том, чтобы выращиваемый кристалл вследствие соприкосновения с передатчиком тепла (с охлажденной трубкой или стержнем, отличающимся хорошей теплопроводностью) всегда являлся самым холодным местом во всей окружающей среде. Метод, особенно пригодный для выращивания кристаллов галогенидов щелочных металлов, предложен Киропоулосом [S. Kyropoulos, Z. anorg. Chem., 154, 310 (1926)].

Расположение при этом методе частей прибора показано на рис. 79. Расплав в тигле, нагреваемом электрическим током, сначала следует нагреть до температуры выше точки плавления приблизительно на 150°, а затем путем погружения в него охлаждающей трубки охладить до температуры выше точки плавления приблизительно на 70°. Лишь после этого начинают интенсивно охлаждать передатчик тепла. И когда на его кончике образуется кристалл, обыкновенно имеющий полусферическую форму, этот кристалл на передающей тепло трубке осторожно поднимают при помощи микрометрического винта на такую высоту, чтобы он



Р и с. 78. Выращивание монокристалла при движении раствора.
1— кристаллизационный сосуд; *2*—сосуд для растворения; *3*—запасной сосуд; *4*—обратный клапан.



Р и с. 79. Выращивание кристалла в расплаве.
1—платиновая трубка; *2*—слюда; *3*—печь; *4*—асбест.

едва лишь касался поверхности расплава. Тогда, начиная от этой точки, образуется более крупный, очень правильно образованный округленной формы кристалл (охлаждение передающей тепло трубки необходимо при этом усилить). Наконец, этот кристалл следует также поднять из плава и очень осторожно охладить.

Выращивание металлических монокристаллов может быть проведено многими различными методами [11]. Для медленного затвердевания соответствующих расплавов Тамман и Бриджмен [12] предложили весьма целесообразно сконструированные приборы. Наполненную расплавом трубку равномерно и медленно, например при помощи часового механизма,

опускают через поставленную вертикально электрическую трубчатую печь. Чтобы добиться начала процесса кристаллизации в определенном месте и только от одного центра, конец трубки целесообразно внизу вытянуть в капилляр [13].

В процессе вытягивания из жидкого расплава при равномерном медленном движении (например, 0,2 *мм/сек*) образуется монокристаллическая металлическая нить, которая в токе индифферентного газа (азота, двуокиси углерода) охлаждается и предохраняется от окисления. Плавающий на поверхности расплава продырявленный посередине листочек слюды определяет диаметром своего отверстия толщину проволочного монокристалла [14].

Специальными методами очистки металлов являются также: метод рекристаллизации с попеременным чередованием механической деформации и отжига (до сих пор этот метод планомерно и с успехом применялся к алюминию, железу и магнию), а также метод выращивания, по которому летучее соединение металла термически разлагают до выделения металла, приводя его в соприкосновение с накаленной проволокой. Этот метод служит вообще для получения в очень чистом состоянии некоторых металлов и простых соединений металлов, которые другим путем в столь чистом состоянии получить нельзя (титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал и др.) [15].

Небольшие кристаллы с хорошо образованными гранями или ребрами, которые особенно необходимы для снятия рентгенограмм, часто можно случайно обнаружить в усадочных раковинах застывших расплавов. Такие же явления удается в отдельных случаях вызвать и искусственно тем, что в расплавы металлов и сплавов помещают клубочки согнутых полосок листового железа. Просветы и ячейки в этих клубочках образуют как бы усадочные раковины. При этом в противоположность другим методам образования кристаллов необходимо в продолжение медленно протекающего затвердевания расплава двигать сосуд взад и вперед [G. Brauer, R. Rudolf, Z. anorg. Chem., 248, 413 (1941)].

РАЗДЕЛЕНИЕ ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ [16]

Среди механических методов разделения, которыми можно было бы воспользоваться в тех случаях, когда химическое отделение продукта реакции невозможно или нецелесообразно, здесь следует особо отметить разделение по удельному весу. Две составные части, подлежащие отделению друг от друга и отличающиеся неодинаковыми удельными весами, можно разделять путем погружения в жидкость, имеющую средний удельный вес (по отношению к удельным весам вышеуказанных составных частей). Существенной предпосылкой при работе по этому методу является предварительное растирание вещества в порошок такой степени измельчения, чтобы каждое его зернышко по возможности было однородным и не содержащим каких-либо включений, но чтобы при этом не образовывалось ненужного слишком тонкого порошка. В качестве жидкой среды для разделения, в которой более легкая составная часть всплывала бы, а более тяжелая падала на дно, были предложены различные так называемые «тяжелые жидкости» и «тяжелые растворы». Если при этом допустимо проводить процесс разделения при несколько более повышенных температурах, то в группу жидкостей можно включить также и твердые вещества с невысокой точкой плавления и при помощи таких «тяжелых расплавов» еще несколько расширить область веществ, применяемых для разделения по этому методу.

В табл. 15 сопоставлены наиболее употребительные вещества, пригодные для разделения компонентов по их удельному весу.

Для практического проведения разделения веществ по удельному весу можно иметь в виду следующие методы.

Т я ж е л ы е ж и д к о с т и и р а с т в о р ы. В простейшем случае применяют высокие стаканы или обыкновенные лабораторные цилиндры, в которых вещество стеклянной палочкой перемешивают с жидкостью; затем смеси дают возможность разделиться на составные части. После отстаивания более легкие части можно слить или, еще лучше, вычерпать никелевой проволочной сеткой. Удобнее же воспользоваться обыкновенной делительной воронкой с краном, припаянным на расстоянии нескольких сантиметров от начала расширения. Отверстие в пробке крана в этом случае должно иметь диаметр, равный диаметру трубки воронки. Для более точных целей можно пользоваться прибором, изображенным на рис. 80, а [W. Scheele, диссертация, Darmstadt, 1943].

Подлежащую разделению смесь помещают в трубку большого диаметра и дают возможность перелиться из воронки в прибор такому количеству жидкости, чтобы ее уровень остановился

Таблица 15

ЖИДКОСТИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ

Тяжелые жидкости [17]

Раствор	$D_{макс.}$	Свойства
Бромоформ	2,9	Дешев, очень подвижен, прозрачен, индифферентен к рудам, немного чувствителен к свету
Раствор иодоформа в бромоформе	2,9—4,0	Подобен бромоформу, однако сильнее окрашен, иногда совершенно непрозрачен. При высоком содержании CHJ_3 (т. пл. 119°) и при комнатной температуре является твердым веществом
Ацетилентетрабромид	3,0	Подобен бромоформу; по отношению к свету более устойчив, чем бромоформ. Сравнительно быстро испаряется
Раствор ртутно-иодистого калия (жидкость Туле)	3,2	Почти бесцветен, прозрачен, легко получается. Ядовит! Поражает кожу! Гигроскопичен. Сравнительно вязок. При действии железа и некоторых окислов и сульфидов разлагается с выделением ртути. С трудом отделяется от кристаллического порошка (вследствие адсорбции)
Иодистый метилен	3,32	В чистом состоянии почти бесцветен; очень подвижен, легко отмывается бензолом; в чистом состоянии устойчив. Чувствителен к солнечному свету, нагреванию и действию менее инертных металлов (алюминия). Сравнительно дорог
Насыщенный раствор боровольфрамата кадмия (раствор Клейна)	3,36	Неядовит и безвреден; трудно получается, сравнительно вязок. Разлагается действием железа, цинка, свинца и карбонатов
Насыщенный раствор иодомеркурата бария (раствор Рорбаха)	3,59	Метод получения прост. Не разлагается карбонатами; разбавлять следует не водой, а только раствором KJ
Насыщенный раствор формиата таллия	3,17 (12°) 4,76 (90°)	Наиболее тяжелые из водных растворов легко подвижны, разбавляются водой. В свежеприготовленном состоянии окрашены в слабожелтый цвет, при более долгом стоянии окрашиваются в бурый цвет. Это окрашивание может быть снова устранено путем кипячения разбавленного раствора с активированным углем. Получение не очень простое. Сильное изменение плотности при изменении температуры и при испарении
Насыщенный раствор формиата-малоната таллия (1 : 1) (раствор Клеричи)	4,07 (12°) 4,65 (50°) 5 (95°)	

Продолжение табл. 15

Тяжелые расплавы

Расплав	Т. пл., °С	D	Свойства
Нитрат серебра	198	4,1	Применяется часто. Возможно разбавление примесями KNO_3 или $NaNO_3$
Нитрат ртути (I)	70	4,3	При долгом плавлении происходит разложение, поэтому рекомендуется прибавлять несколько капель концентрированной HNO_3. В присутствии свободных металлов имеется опасность разложения
Нитрат таллия	206	5,3	
Нитрат таллия—нитрат серебра (в зависимости от соотношения в смеси) (Ретжерс)	75	4,5—4,9	Получается путем растворения соответствующих количеств таллия и серебра в HNO_3. Возможно разбавление водой, сопровождающееся сильным понижением точки плавления. Бесцветный, легко подвижный прозрачный расплав. При сильном действии света образуется пленка серебра, которую снова можно растворить в небольшом количестве HNO_3. Сульфиды разлагают расплав. Расплав действует частично на силикаты
Нитрат таллия-ртути (I) (Ретжерс)	76	5,3	Лучший тяжелый расплав; легко подвижен; прозрачен при разбавлении водой в любом соотношении. Пригоден также и для сульфидов и силикатов

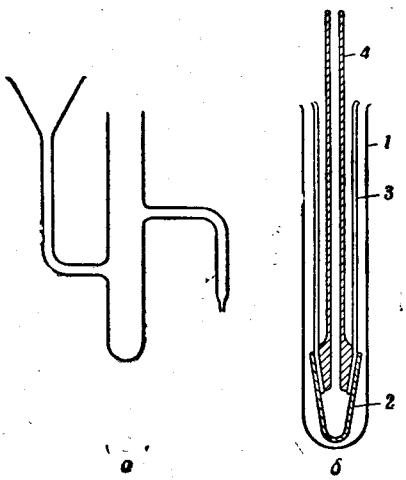


Рис. 80. Приборы для разделения по удельному весу.
а—по Брауеру и Шееле; б—по Пенфильду.

у точки *1**. После многократного перемешивания стеклянной палочкой легкие части смеси всплывают кверху. Затем у точки *2** сосуд закрывают корковой пробкой и через воронку вливают еще дополнительное количество жидкости; жидкость образует нижний слой, поднимает более легкие составные части кверху и при переливании уносит их с собой. Эту операцию рекомендуется повторять несколько раз. Другие предложенные приборы описаны в ряде журналов [Thoulet, Bull. Soc. min. France, **2**, 17 (1879); G. W. Brögger, Neues Jahrb., **1**, 395 (1885); Laspeyres, Z. Kristallogr., 27, 44 (1896)].

Тяжелые расплавы. Разделение можно осуществлять в пробирке. Эту пробирку после затвердевания расплава разбивают и сплав разделяют на более легкую и более тяжелую составные части. При более высоких требованиях можно пользоваться прибором Пенфильда [Penfield, Z. Kristallogr., 26, 134 (1896)], изображенным на рис. 80, б. В пробирке *1* из тугоплавкого стекла находится маленький сосуд *2*, присоединенный на шлифе к насадке *3*. В трубку, составленную из частей *2*+*3*, вводят смесь, состоящую из порошка, подлежащего разделению, и расплава, служащего в качестве

* На рис. 80 в оригинале не показана.—*Прим. ред.*

среды; затем трубки *1+2+3* нагревают (например, в водяной бане). Расплавленное вещество должно подняться вплоть до трубки *3*. После того как произойдет разделение, вводят снабженную пришлифованным концом замыкающую трубку *4*, которую плотно вставляют в шлиф в положение, изображенное на рис. 80, б. Таким путем пространственное разделение погружающегося вниз и всплывающего вещества улучшается в такой степени, что после затвердевания расплава удается путем кратковременного нагревания без труда отделить сосуд *2* от трубок *3+4*.

При всех разделениях, производимых при помощи тяжелых расплавов, необходимо следить за тем, чтобы температура была постоянной.

Испытание на чистоту

Хотя определение точки плавления имеет особенно важное значение главным образом при работах с органическими веществами, однако им с успехом пользуются часто также и при работах с неорганическими препаратами. Правда, в большинстве случаев уже не удается в связи с высокими точками плавления ограничиваться обычными методами с капиллярами, погружаемыми в нагретые до определенной температуры бани. Более высоких температур можно достичь в медном блоке Рассова [H. Rassow, Z. anorg. Chem., **114**, 117 (1920)].

Для высоких температур пользуются тигельным методом, наблюдая скорость охлаждения расплава при помощи погруженной в него термопары. Очень облегчается работа по этому методу, если, кроме одной термопары, ввести в расплав еще и другую, соединенную с третьей термопарой, опущенной во второй тигель с мелким песком в непосредственной близости от расплава (дифференциальная термопара, рис. 81). Пока расплав и тигель с веществом, служащим для сравнения, имеют одинаковую температуру, оба термоэлектрических тока компенсируют друг друга. Как только при кристаллизации расплава в результате выделения теплоты кристаллизации появляется разность температур, стрелка высокочувствительного прибора отклоняется и таким путем устанавливается температура в основной термопаре, которая и соответствует первой кристаллизации. Для очень высоких температур или для тех случаев, когда в распоряжении экспериментатора имеются лишь весьма незначительные количества вещества, можно пользоваться также микропирометром Бургесса [Burgess, Phys. Z., **14**, 158 (1913)].

Метод измерения давления паров низкокипящих веществ уже рассматривался при описании установки Штока. Для веществ, кипящих при температурах выше комнатной, следует применять нагреваемые манометры. В этих случаях в качестве манометрической жидкости можно пользоваться, например, расплавленным оловом; сосуд с веществом вместе с небольшим манометром погружают в нагревательную баню, причем второе колено манометра можно присоединить к ртутному манометру и буферному объему. В этих случаях давление компенсируют до тех пор, пока уровень олова в обоих коленах не установится на одной высоте, после чего производят отсчет по ртутному манометру. Другим очень остроумным устройством является изотенископ Смита и Мензиса [Smith, Menzies, Ann. Phys., **33**, 971 (1910)]. В этом приборе само вещество играет роль манометрической жидкости. Рис. 82 поясняет конструкцию этого прибора. Вещество вводят в колбочку *1*, в приборе создают вакуум, жидкости дают немного испариться и затем наклоняют прибор таким образом, чтобы часть вещества перелилась в колено манометра. Затем весь прибор доводят до желаемой температуры и регулируют давление так, чтобы жидкость в обоих коленах оказалась на одном уровне. После

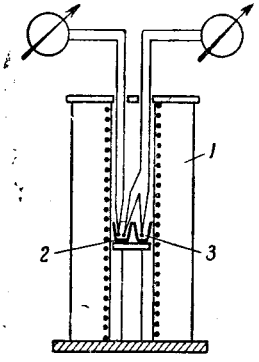


Рис. 81. Определение точки затвердевания с дифференциальным включением термопар.
1—печь; *2*—тигель с испытуемым веществом; *3*—тигель с веществом для сравнения.

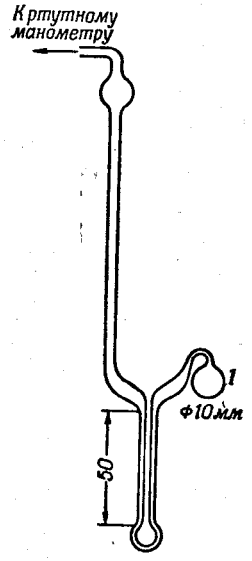
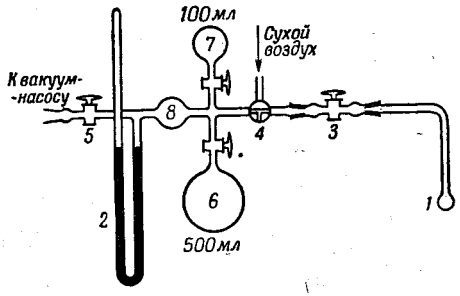


Рис. 82. Изотенископ.

этого можно произвести отсчет давления по манометру.

Однако лучше всего пользоваться манометром с кварцевой спиралью. Эту спираль можно нагревать до 500° (а в особых случаях и до 600—700°). После каждого измерения проверяют нулевую точку прибора. Манометр снабжают нагревательной обмоткой, температуру которой нет необходимости доводить до измеряемой температуры, но все же нужно нагревать в степени, достаточной, чтобы во всяком случае предотвратить конденсацию в спирали и в капиллярных подводящих трубочках, также снабженных нагревательными обмотками.



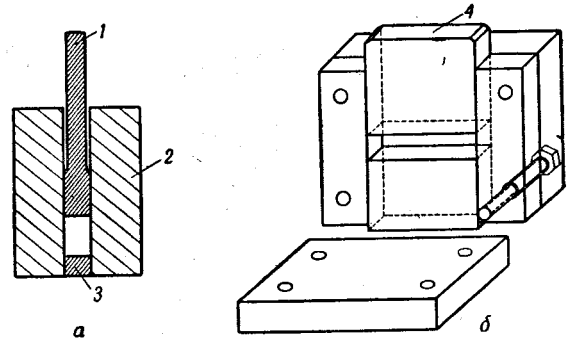
Р и с. 83. Тензиэвдиометр.

Проверяют нулевую точку и производят отсчет давления по ртутному манометру. В случаях, если точки кипения не могут быть определены обычным путем, т. е. непосредственно при помощи термометра и сосуда для определения точки кипения, установить их лучше всего можно путем экстраполяции по кривой давления пара.

Т е н з и э в д и о м е т р. Этот прибор был первоначально сконструирован для аналитического изучения разложения аммиакатов или гидратов. Однако он может быть применен также и для препаративных целей, например, в тех случаях, когда должна быть достигнута определенная ступень разложения, с образованием вещества, которое и должно быть фактически выделено. На рис. 83 изображена конструкция этого прибора. В колбочку *1*, возможно меньшего размера, помещают вещество, из которого необходимо удалить определенное количество летучего компонента. Правое колено манометра *2* прокалибровано в миллиметрах вниз от нулевой точки (при одинаковых уровнях). Емкость колбочки *1*, различных частей трубки между кранами *3*, *4* и *5*, а также вспомогательные емкости *6*, *7* и *8* измеряют частью непосредственно путем взвешивания, частью косвенным путем по газовым законам. Откачивание летучих компонентов из колбочки *1* производится не непрерывно, и, таким образом, количество их можно измерить при помощи вспомогательных емкостей *6* и *7*. Потерю в весе вещества измеряют путем взвешивания закрытой краном *3* колбочки *1*; чтобы снять колбочку *1* вместе с краном *3*, через кран *4* можно впустить сухой воздух [G. F. Hüttig, Z. anorg. Chem., **114**, 161 (1920)]. Тензиметрическое разложение после получения препарата в жидкой двуокиси серы описали Яндер и Мезех [G. Jander, H. Mesech, Z. phys. Chem., (A) **183**, 121 (1938)].

Взаимодействие порошков

Для препаративного проведения реакций между двумя твердыми веществами необходима известная подвижность структурных элементов составных частей, а также возможно более



Р и с. 84. Прессформы для изготовления брикетов.
1—поршень (диаметром 6—10 мм); *2*—форма; *3*—затвор; *4*—поршень.

значительная поверхность их соприкосновения. Подвижность и реакционную способность вещества (скорость диффузии) можно увеличить путем повышения температуры или увеличения энергосодержания в результате нарушения тонкой структуры. Согласно высказанному впервые Тамманом правилу (подтверждающемуся, правда, лишь в грубом приближении), хороших результатов в отношении обменной реакции при нормальной продолжительности опытов (порядка величин от 1 до 100% обмена при продолжительности реакции от 0,1 до 100 час.) можно достичь лишь в тех случаях, когда по крайней мере один из твердых компонентов реакции нагрет до температуры выше $^2/_3$ абсолютной температуры его плавления. Так, например, быстрого протекания обменной реакции Al_2O_3 (т. пл. 2320° K) можно ожидать

лишь при температуре не ниже 1550° K (приблизительно 1300° C).

Благоприятную для диффузии большую общую поверхность компонентов можно обеспечить путем применения тонкоизмельченных порошков, их тесного перемешивания и механического уплотнения смесей в брикеты. Простое приспособление для изготовления таких брикетов изображено на рис. 84, а. Такой прибор можно легко изготовить самому из круглого стального стержня; в продаже имеются также готовые приборы (например, для изготовления брикетов образцов твердых горючих веществ, применяемых для калибрирования калориметров). В простейших случаях, чтобы создать необходимое давление прессования, достаточно винтового пресса соответствующей величины; для получения брикетов большего поперечного сечения под высокими давлениями прессования пользуются гидравлическими прессами. На рис. 84, б изображена описанная Грубе и Шлехтом [G. Grube, H. Schlecht, Z. Elektrochem., **44**, 367 (1938)] прессформа, составленная из отшлифованных стальных частей и служащая для изготовления продолговатых прямоугольных брикетов в виде брусков.

Литература к главе I

1. v. Angerer E., Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, Braunschweig, 1944; Grubitsch H., Anorganisch-präparative Chemie, Wien, 1950; Klemens A., Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948; Kohlrausch F., Lehrbuch der praktischen Physik, Leipzig, 1944, 1950; Ostwald—Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, Leipzig, 1931. 2. Mönch G. Ch., Hochvakuumtechnik, Pössneck, 1950, S. 225, 252; Espe W., Knoll M., Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Berlin, 1936. 3. DECHEMA-Erfahrungsaustausch-Blätter, Frankfurt a. M. 4. Goehrens P., Einführung in die Metallographie, Halle, 1948, S. 164. 5. Керамические материалы Ryschkewitsch E., Oxydkeramik der Einstoffsysteme, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1948; Goehrens P., Einführung in die Metallographie, Halle, 1948; Druckschriften der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M.; Winzer R., Angew. Chem., 45, 429 (1932); Keramiker-Kalender, Berlin, 1940; Rabald E., DECHEMA-Werkstofftabellen, Frankfurt, 1948. 6. Stock A., The Hydrides of Boron and Silicon, Ithaka, N.Y. —London, 1933. 7. Методы работы с высокочувствительными к действию воздуха твердыми веществами. Zintl E., v. Baumbach H. H., Z. anorg. Chem., **198**, 88 (1931); Zintl E., Harder A., Neumayr S., Z. phys. Chem., (A) **154**, 92 (1931); Zintl E., Harder A., ibid., (A) **154**, 47 (1931); Zintl E., Harder A., ibid., (B) **14**, 265 (1931); Zintl E., Kaiser H., Z. anorg. Chem., **211**, 113 (1933); Zintl E., Husemann E., Z. phys. Chem., (B) **21**, 138 (1933); Zintl E., Harder A., Z. Elektrochem., **41**, 33 (1935); Zintl E., Woltersdorf G., ibid., **41**, 876 (1935); Zintl E., Harder A., Z. phys. Chem., (B) **34**, 238 (1936); Zintl E., Morawietz W., Z. anorg. Chem., **236**, 372 (1938); Helms A., Klemm W., ibid., **241**, 97 (1939); Klemm W., Sodomann H., ibid., **225**, 273 (1935); Klemm W., Sodomann H., Langmesser P., ibid., **241**, 281 (1939); Helms A., Klemm W., ibid., **242**, 33 (1939); Helms A., Klemm W., ibid., **242**, 201 (1939); Böhm E., Klemm W., ibid., **243**, 69 (1939); Teichert W., Klemm W., ibid., **243**, 86 (1939); Teichert W., Klemm W., ibid., **243**, 138 (1939); Klemm W., Mika G., ibid., **248**, 155 (1941); Brauer G., ibid., **255**, 101 (1947). 8. Методы работы с жидким аммиаком. Biltz H., Rahlfs E., Z. anorg. Chem., **166**, 351 (1927); Weibke F., дипломная работа, Hannover, 1928; Zintl E., Goubeau J., Dullenkopf W., Z. phys. Chem., (A) **154**, 1 (1931); Zintl E., Harder A., Z. phys. Chem., (A) **154**, 47 (1931); Juza R., Fasold K., Kuhn W., Z. anorg. Chem., **234**, 86 (1937); Schmitz-Dumont O., Pilzecker J., Piepenbrink H. F., ibid., **248**, 175 (1941); Schmitz-Dumont O., Broja H., Piepenbrink H. F., ibid., **253**, 118 (1947); Watt G. W., Keenan C. W., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3833 (1949). 9. Разряды. Schwab G. M., Friess H., Z. Elektrochem., **39**, 586 (1933); Schwarz R., Schmeisser M., Ber. dtsch. chem. Ges., **70**, 1163 (1937); Geib K. H., Harteck P. H., ibid., **66**, 1815 (1933); Schenk P. W., Jablonowski H., Z. anorg. Chem., **244**, 397 (1940); Schenk P. W., Angew. Chem., **50**, 535 (1937); Stock A., Martini H., Sütterlin W., Ber. dtsch. chem. Ges., **67**, 396, 408 (1934). 10. Выращивание кристаллов. Kwasnik W., Chemie Arbeit, **67**, 217 (1944). 11. Schoeneck H., Verleger H., Metallvirtsch., **26**, 576 (1939). 12. Tammann G., Lehrb. d. Metallographie, Leipzig, 1921, S. 13; Bridgman P. W., Proc. Am. Acad. Sci., **60**, 306 (1925). 13. Обремов И., Шубников Л., Z. Phys., **25**, 31 (1924); Straumanis M., Z. phys. Chem., (A) **147**, 163 (1930). 14. Czochralsky J., Z. phys. Chem., **92**, 219 (1918); v. Comperz E. Z., Physik, 8, 184 (1922); Mark H., Polany M., Schmid E., Z. Phys., **12**, 60 (1923). 15. Koref F., Hofmann H., Fischvoigt H., Z. Elektrochem., 28, 511 (1922); Van Arkel A. E., Physica, **3**, 76 (1923); Van Arkel A. E., de Boer J. H., Z. anorg. Chem., **148**, 345 (1925); Agte C., Moers K., ibid., **198**, 233 (1931); Van Arkel A. E., Metallvirtsch., **13**, 511 (1934); Burgers W. G., Basart J. C. M., Z. anorg. Chem., **216**, 209 (1934); Van Arkel A. E., Reine Metalle, Berlin, 1939. 16. Разделение, основанное на неодинаковом удельном весе. Kaiser E., Mineralogisch-geologische Untersuchungsmethoden, in: Keilhack, Praktische Geologie, Bd. II, Stuttgart, 1922. 17. Thoulet, Bull. Soc. min. France, 2, 17 (1878); Hölde, Wervuert, Zentralbl. Min., **1909**, 554; Klein D., C. R., **93**, 318 (1881); Rohrbach, Neues Jahrb., 2, 186 (1883); Clerici E., Atti Accad. Lincei., **16**, 187 (1907). 18. Retgers, Z. phys. Chem., **5**, 451 (1890); Neues Jahrb., 2 (1889).

ГЛАВА II

ЭЛЕМЕНТЫ И СОЕДИНЕНИЯ

РАЗДЕЛ 1

ВОДОРОД, ДЕЙТЕРИЙ, ВОДА

М. БАУДЛЕР

ВОДОРОД
H_2

Поступающий в продажу в стальных баллонах водород получают либо путем электролиза, либо выделением его из водяного газа.

Электролитический водород представляет собой газ 99,7—99,8%-ной чистоты, который в виде примеси содержит только воздух, и в частности кислород в количестве, меньшем 0,1%. Этот газ при температуре 400° пропускают через трубку для сжигания, наполненную восстановленной окисью меди (в виде проволоки), или, по методу Мейера и Ронге, через описанную в разделе «Азот» (стр. 232) башню с «активной медью», а затем высушивают хлористым кальцием и фосфорным ангидридом; такой водород можно применять для большинства лабораторных целей, так как присутствие незначительного количества азота (около 0,2%) редко служит помехой. Если по каким-либо причинам лаборатория не располагает электролитическим водородом в стальных баллонах, то его можно получить при помощи прибора, описанного в подразделе «Кислород» (стр. 177) (для этого следует, однако, произвести переключение полюсов в приборе, предназначенном для получения кислорода).

Водород же, полученный из водяного газа, содержит заметные количества окиси углерода, двуокиси углерода, кислорода и азота, а иногда также AsH_3 и $Fe(CO)_5$. Для поглощения двуокиси углерода применяют едкое кали или натронную известь; AsH_3 поглощают насыщенным раствором перманганата калия (на дне сосуда с раствором должен оставаться нерастворившийся $KMnO_4$). Для удаления кислорода газ пропускают над нагретой медью или раскаленным докрасна платинированным асбестом [способ получения последнего описан в разделе «Платиновые металлы» (стр. 716)]; при этом одновременно происходит термическое разложение $Fe(CO)_5$. Затруднения вызывает удаление окиси углерода, так как реакции поглощения этого газа кислыми или аммиачными растворами CuCl, а также окисления его действием HgO или HJO_3 не протекают количественно. Наиболее надежным методом удаления окиси углерода является вымораживание этого газа жидким воздухом. Вообще при получении чистого водорода лучше всего по возможности исходить из электролитического водорода.

Наиболее чистый, совершенно не содержащий воздуха водород можно получить, применяя следующие методы.

1. НАГРЕВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ, НАСЫЩЕННОГО ВОДОРОДОМ

Губчатый палладий, полученный путем восстановления хлористого палладия в растворе (см. раздел «Платиновые металлы», стр. 724), тщательно промывают горячей водой и после высушивания сильно прокаливают на паяльной горелке. Полученное вещество в горячем состоянии помещают в нагретую трубку для сожжения (к концу последней припаян манометр) и дают ему медленно охладиться в вакууме. Затем при комнатной температуре через трубку пропускают ток предварительно тщательно очищенного и высушенного водорода, который в значительной степени поглощается палладием, что сопровождается слабым раскаливанием. Путем последующего нагревания

до 200° поглощенный водород можно снова выделить, причем при слабом отсасывании его насосом получается равномерный ток очень чистого газа. Количество выделившегося водорода составляет при нормальных условиях около 100 *мл/г* палладия.

Этот метод особенно пригоден для получения небольших количеств очень чистого водорода. Установка для непрерывного получения газа наивысшей чистоты, дающая 100 *мл* водорода в час, принцип действия которой основан на диффузии через нагреваемую электрическим током палладиевую трубку, описана в книге Ангерера (E. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, 6 Aufl., Braunschweig, S.92).

II. ЭЛЕКТРОЛИЗ БЕЗ ДОСТУПА ВОЗДУХА

Описание прибора, применение которого дает возможность получать путем электролиза водород или кислород (в зависимости от того, как он подключен к полюсам) в условиях полной изоляции от атмосферного воздуха, содержится в подразделе «Кислород» (стр. 177). Полученный газ содержит менее $4 \cdot 10^{-6}$% воздуха.

Свойства. Мол. вес 2,016. Препарат представляет собой бесцветный газ без запаха и вкуса; обладает в особенности при повышенных температурах сильным восстановительным действием. Нагретый водород не следует пропускать через концентрированную серную кислоту, так как при этом легко происходит загрязнение газа примесью SO_2.

Т. пл. —259,2°; т. кип. —252,8°; критическая температура —239,9°; критическое давление 12,8 *amm.* $D_ж$ 0,070; вес 1 *л* при нормальных условиях 0,08987 *г*. Растворимость в 1 части воды (по объему) при 760 *мм* рт. ст.: при 0° 0,021 части; при 20° 0,018 части и при 100° 0,016 части водорода; очень слабо растворим также и в других жидкостях.

Литература. Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Leipzig, 1938, S. 97.

I. Moser L., Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920, S. 37.

II. Paneth F., Peters K., Z. phys. Chem., **134**, 364 (1928); Brauer G., Z. anorg. Chem., **255**, 105 (1947).

ВОДА НАИВЫСШЕЙ ЧИСТОТЫ

Применяемая в лабораториях дестиллированная вода обыкновенно содержит еще заметные количества растворенной двуокиси углерода, а иногда и следы аммиака.

Для получения очень чистой воды через дестиллированную воду, прежде всего, пропускают в течение дня при температуре около 90° ток воздуха, не содержащего двуокиси углерода и аммиака. Применяемый для этой цели воздух необходимо по возможности всасывать извне, поскольку лабораторный воздух часто является весьма загрязненным. Воздух до подачи его в воду с целью очистки пропускают сначала через промывную склянку с концентрированной серной кислотой, затем через две промывные склянки с концентрированным раствором едкого натра и, наконец, через склянку с чистой водой. При этом следует избегать применения длинных резиновых соединительных трубок.

Наконец, очищенная таким путем вода подвергается двукратной перегонке: при первой перегонке прибавляют небольшое количество едкого натра и перманганата калия, при второй—небольшое количество бисульфата калия. Холодильник и соединительные трубки перегонной установки должны быть оловянными, платиновыми или кварцевыми. Применения стеклянных холодильников во всех случаях необходимо избегать. На практике целесообразно пользоваться холодильником, согнутым под прямым углом и введенным в горло перегонной колбы без всякого уплотняющего материала (рис. 85). Во избежание разбрызгивания воды целесообразно за колбой включить брызгоуловитель.

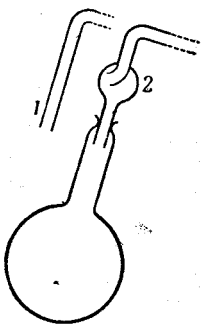


Рис. 85. Перегонка воды наивысшей чистоты. Переход от дестилляционной колбы к холодильнику.
1—простой (дешевый); *2*—с брызгоуловителем.

В качестве приемника служат колбы из кварца, платины или иенского лабораторного стекла, предварительно обработанные водяным паром. Перегонку проводят медленно, причем первый, а также и последний погоны воды отбрасывают.

Чистота воды определяется путем измерения ее электропроводности, которая непосредственно после перегонки воды должна достигать приблизительно 10^{-6} *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$. Испытание на содержание в воде двуокиси углерода производят при помощи баритовой воды, а пробу на содержание аммиака—реактивом Несслера. Очень чистую воду хранят в кварцевых или платиновых сосудах. Можно использовать для этого также и колбы из иенского стекла, предварительно обработанные паром в течение долгого времени и предназначенные исключительно для этой цели. Такие сосуды лучше всего закрывать пришлифованными колпачками.

Литература. Hönigschmid O., Sachtleben R., Z. anorg. Chem., **221**, 65 (1934); Ostwald—Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physico-chemischer Messungen, 5 Aufl., Leipzig, 1931, S. 633.

ВОДА, ПРЕДНАЗНАЧЕННАЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Необходимую для проведения измерений электропроводности воду наивысшей степени чистоты получают путем особенно тщательной

перегонки уже предварительно очень хорошо очищенной воды. Такая вода должна при 25° обладать электропроводностью $\varkappa$, равной $1 \cdot 10^{-6}$—$2 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$; ее получают указанным выше методом или же путем повторной перегонки: 1) со смесью перманганата калия и серной кислоты и 2) с гидратом окиси бария. Для перегонки пользуются колбой из иенского стекла с присоединенным к ней оловянным холодильником.

I. Все части прибора для одноступенчатой перегонки по методу Кортюма (рис. 86) изготовлены из иенского лабораторного стекла, за

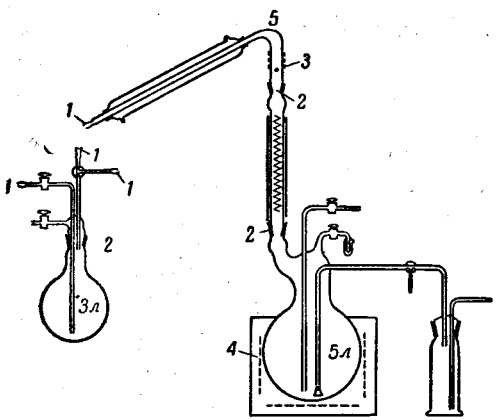


Рис. 86. Перегонка воды, применяемой для измерения электропроводности.

1—нормальные шлифы 7; *2*—нормальные шлифы 26; *3*—нагревательный элемент сопротивлением 60 *ом*; *4*—нагревательная сетка сопротивлением 130 *ом*; *5*—кварц.

исключением короткого кварцевого холодильника, присоединенного к перегонному прибору на нормальном шлифе. Ведущую к холодильнику согнутую часть нагревают при помощи нагревательного элемента (60 *ом*) до температуры, превышающей 100°, во избежание увлечения жидкой воды в холодильник. Расположенный ниже обратный холодильник из иенского стекла высотой 60 *см* снабжен спиралью Видмера. К запасной склянке холодильник присоединяется переходными шлифами. Чтобы дестиллят сохранил малую электропроводность в течение долгого времени, необходимо части прибора, а также запасную склянку предварительно в течение нескольких суток обрабатывать горячей разбавленной кислотой. Воду наивысшей чистоты ($\varkappa = 1 \cdot 10^{-6}$—$2 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$) перегоняют, пропуская через прибор из стального баллона медленный ток сжатого воздуха со скоростью приблизительно 1 пузырек в секунду; воздух предварительно очищают, пропуская его через семь эффективных промывалок, из которых одна наполнена концентрированной серной кислотой, три содержат 50%-ный раствор едкого кали и три—«воду для измерения электропроводности» (последние три промывалки должны быть снабжены пористыми стеклянными пластинками). Полученную «воду для определения электропроводности» отбирают из запасной склянки путем вытеснения ее очищенным, как указано выше, сжатым воздухом. Нагревание воды в колбе из иенского стекла производят тремя нагревательными элементами общей мощностью около 300 *вт*. Равномерность теплопередачи между нагревательными элементами и колбой обеспечивается заполнением промежуточного пространства небольшими кусочками шамота. Колбу можно легко наполнять водой или опоражнивать при помощи расположенной в середине ее вертикальной трубки. Наполнение колбы проще всего осуществить, прекратив пропускание воздуха и выключив нагревание.

К трехходовому крану в конце холодильника присоединяют сосуд для измерения электропроводности, при помощи которого электропроводность перегнанной воды испытывают до тех пор, пока значение $\varkappa$ не достигнет желаемой величины. После этого воду путем переключения крана направляют в запасной сборник.

Таким путем можно получить в течение 1 часа 100 *мл* воды, для которой при 25° $\varkappa = 2 \cdot 10^{-7}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. В случае сильно пониженной скорости перегонки величина $\varkappa$ (при 25°) может достигать значения $8 \cdot 10^{-8}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

II. «Воду для измерения электропроводности», для которой при 25° $\varkappa = 6 \cdot 10^{-8}$—$8 \cdot 10^{-8}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, можно получать в большем количестве по сравнению с количеством, полученным по методу I при помощи установки Тиссена и Геррмана. Эта установка последовательно объединяет 2 или 3 ступени перегонки и обеспечивает при сравнительно небольших затратах на ее изготовление и эксплуатацию получение в течение 1 часа около 400 *мл* воды, для которой при 25° $\varkappa = 6 \cdot 10^{-8}$—$8 \cdot 10^{-8}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

Литература. I. Kortüm G., Chem. Fabr., **13**, 143 (1940).

II. Thiessen P. A., Herrmann, Chem. Fabr., **10**, 18 (1937); Z. Elektrochem., **43**, 66 (1937).

ВОДА С ВОДОРОДНЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ

Метод, применяемый для получения значительных количеств воды со значением pH, равным 7,00, состоит из первой перегонки воды с добавлением едкого натра и перманганата калия, второй—с добавлением фосфорной кислоты (для связывания аммиака) и третьей, производимой в кварцевой установке (для устранения следов щелочи).

Литература. Lux E., Z. Elektrochem., **48**, 215 (1942).

ДЕЙТЕРИЙ И СОЕДИНЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ

Дейтерий, а также его простые неорганические соединения имеются в продаже [1]. Однако в лаборатории дейтерий часто получают из наиболее доступного его соединения—окиси дейтерия.

Тяжелую воду (окись дейтерия) в промышленном масштабе производят в концентрациях от 5 до 99,95% и транспортируют в запаянных стеклянных ампулах [1]. Поскольку чистая тяжелая вода весьма гигроскопична, т. е. легко поглощаст влагу из воздуха, в результате чего концентрация окиси дейтерия понижается, при вскрытии ампул, а также при переливании из них тяжелой воды необходимо соблюдать некоторые меры предосторожности.

Если для проведения реакции предполагают использовать только часть содержащейся в ампуле окиси дейтерия, кончик ампулы нагревают на небольшом остром язычке пламени и вытягивают пинцетом в капилляр, последний затем обламывают, после чего желаемое количество окиси дейтерия вытесняют из ампулы путем легкого нагревания ампулы (например, теплотой руки). Затем сосуд, служащий приемником, как можно скорее закрывают и ампулу немедленно запаивают на остром язычке пламени. Из предосторожности ампулу следует хранить в эксикаторе [2].

Для отбора отдельных порций окиси дейтерия без доступа влаги воздуха можно сразу перенести все содержимое ампулы при помощи одной из описанных ниже манипуляций в продолговатую колбу и закрыть ее (как это делается для склянок с сыворотками) резиновой пробкой, которую легко можно проткнуть иглой шприца, применяемого для инъекций. Таким путем можно из закрытого сосуда отбирать любые количества окиси дейтерия и переводить их в другой сосуд, закрытый такой же резиновой пробкой. Тонкий капиллярный канал в резиновой пробке после извлечения иглы немедленно затягивается [3].

Если при проведении опыта должно быть использовано все содержимое ампулы, то лучше всего разбить ее в самом сосуде, в котором намереваются проводить последующий опыт. При высоких требованиях к содержанию дейтерия в продуктах реакции этот сосуд после внесения в него запаянной ампулы следует оплавить и сузить сверху, а затем в высоком вакууме путем легкого нагревания пламенем горелки удалить имеющуюся на его стенках пленку обыкновенной воды. После этого, быстро погрузив сосуд, имеющий сходную с ампулой форму (рис. 87), в жидкий воздух, быстро замораживают окись дейтерия, вследствие чего стенки ампулы лопаются. В данном случае охлаждение смесью, содержащей сухой лед, является недостаточным, поскольку окись дейтерия в этих условиях затвердевает медленнее и ее кристаллы заполняют преимущественно верхнюю пустую часть ампулы [4]. Можно также предварительно надлежащим образом установить ампулу в приборе и затем разбить ее толстостенным стеклянным бойком с железным сердечником, передвигаемым при помощи электромагнита.

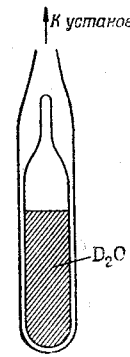


Рис. 87. Разбивание ампулы с D_2O.

Из всех веществ, которые должны быть приведены во взаимодействие с окисью дейтерия, следует сначала тщательно удалить последние следы воды. Гигроскопичные вещества, которые нельзя перенести в прибор без поглощения ими хотя бы незначительных количеств воды, необходимо непосредственно перед реакцией снова подвергнуть высушиванию нагреванием, перегонкой или сублимацией в условиях высокого вакуума в самом реакционном сосуде.

При получении под вакуумом в чистом виде можно также запаивать эти вещества в ампулы. Последние вносят затем в реакционный сосуд и разбивают магнитным бойком (см. стр. 51). Отдельные части установки во всех возможных случаях следует спаивать друг с другом, причем установка должна содержать минимальное число кранов. Если это окажется невыполнимым, то на герметичность должно быть обращено особое внимание. Места соединения с системой насосов, а также трубки для выпуска газов во внешнюю атмосферу следует защищать трубками, содержащими осушающие вещества, или, еще лучше, вымораживающими ловушками, охлаждаемыми жидким воздухом с целью предотвращения проникновения в установку влаги из воздуха. Поскольку большинство неорганических соединений дейтерия способно так же, как и окись дейтерия, обменивать в присутствии воды часть дейтерия на водород, указанные выше меры предосторожности необходимо учитывать при проведении всех описываемых ниже реакций.

Приобретение значительных количеств соединений дейтерия обходится очень дорого. Поэтому перед проведением каждой реакции

предварительно целесообразно поупражняться на «модельных» опытах с исходными веществами, содержащими обыкновенный водород.

Литература. 1. Зарубежный источник получения: Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Oslo, Solligaten 7.

2. Проспект фирмы Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab.

3. Wender I., Friedel R. A., Orchin M., J. Am. Chem. Soc., 71, 1140 (1949); Orchin M., Wender I., Anal. Chem., 21, 875 (1949).

4. Knowlton J. W., Rossini F. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., 19, 605 (1937).

ДЕЙТЕРИЙ

D_2

I. $2D_2O + 2Na \rightarrow D_2 + 2NaOD$

40,06 45,99 4,02 82,03

В сосуде *1* стеклянного прибора, изображенного на рис. 88, находится алюминиевый тигель, в котором содержится металлический натрий, взятый в избытке. Сосуд *2* содержит

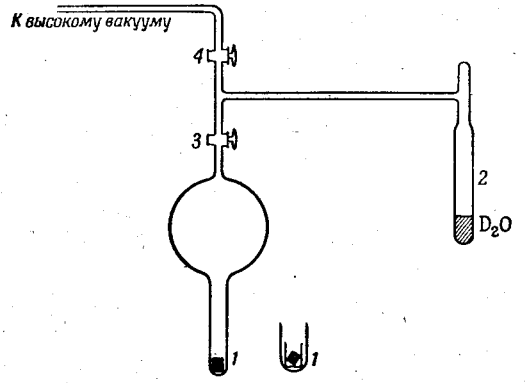


Рис. 88. Получение дейтерия из D_2O и натрия.

окись дейтерия, которую нужно подвергнуть разложению; последнюю вносят в сосуд с предосторожностями, исключающими возможность соприкосновения с влагой воздуха, как это описано на стр. 82. После охлаждения жидким воздухом сосуда *2* в нем создают высокий вакуум, открыв краны *3* и *4*. Затем кран *4* закрывают и окись дейтерия медленно перегоняют в сосуд *1* с металлическим натрием путем охлаждения колбы жидким воздухом. После перегонки для полного завершения реакции сосуд *1* нагревают в течение нескольких часов при 350°. Потом открывают кран *4* и образовавшийся дейтерий перекачивают для очистки в приемник с древесным углем, не содержащим газов; здесь дейтерий оставляют на некоторое время при температуре —185°. Дейтерий после первой обработки его натрием содержит еще несколько процентов водорода, находившегося в металле в растворенном состоянии, а также в виде едкого натра. Чистый дейтерий, содержащий водород и другие посторонние газы в количестве, меньшем 0,2%, может быть получен лишь при вторичной обработке его тем же куском натрия. Испытание чистоты полученного препарата производится измерением теплопроводности или давления пара. Дейтерий получается с количественным выходом, соответствующим уравнению реакции.

Описанный метод особенно пригоден для получения небольших количеств дейтерия (до 1 *л*).

II. $D_2O + Mg = D_2 + MgO$

20,03 24,32 4,03 40,32

В продолговатой колбе установки, изготовленной из тугоплавкого стекла (пирекс, супремакс), в которой предварительно создают вакуум до 10^{-4} *мм* рт. ст., медленно испаряют 20 *г* окиси дейтерия. Пары поступают в вертикально присоединенную к сосуду реакционную трубку внутренним диаметром 2,4 *см* и длиной 55 *см*. В этой трубке содержится 130 *г* магния; последний в нижней части трубки находится в виде крупных стружек, которые постепенно становятся все более мелкими, а в верхней части трубки представляют собой уже рыхлый порошок. Магний снизу поддерживается перфорированной платиновой пластинкой, опирающейся на расположенные внутри трубки стеклянные крючки. В трубчатой печи магний нагревают до температуры 480°.

По истечении продолжительного времени на стенках нагретой стеклянной трубки образуется небольшое количество силицида магния. Чтобы избежать образования силицида, рекомендуется нагретый магний класть в трубку из неглазурованного твердого фарфора, заключенную в целях большей газонепроницаемости в другую трубку из тугоплавкого стекла; обе трубки должны быть спаяны на одном конце кольцеобразным спаем. При работе с такой установкой можно нагреть магний до еще более высокой температуры и тем самым повысить его реакционную способность.

С целью очистки образовавшийся дейтерий пропускают через наполненную стеклянной ватой и охлажденную до —185° ловушку, а затем как можно скорее удаляют из прибора, в котором он был получен, конденсируя при помощи жидкого водорода или отводя в запасной сборник, присоединенный к установке. Прибор для измерения газа и манометр, включенные по пути прохождения дейтерия, дают возможность по-

стоянно контролировать давление газа. Скорость образования дейтерия можно изменять, нагревая колбу, содержащую окись дейтерия, и тем повышать ее до получения 1 моля газа в течение 2 час. Поскольку первые порции продукта содержат примесь водорода, попадающего в газ из магния и со стеклянных стенок

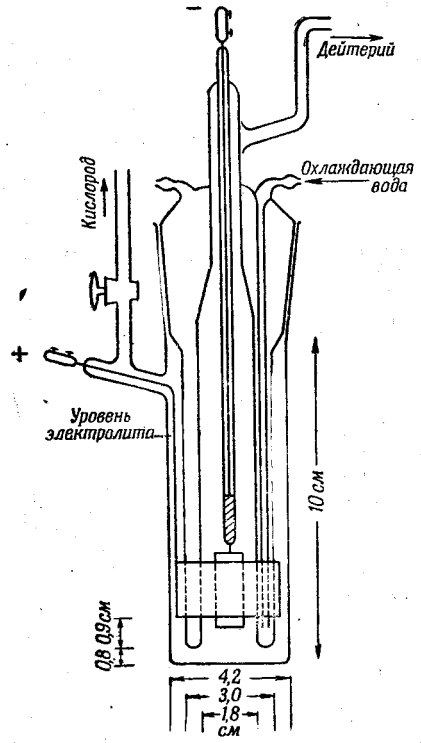


Рис. 89. Электролиз D_2O.

установки, очень полезно сначала сполоснуть прибор некоторым количеством дейтерия. Образующийся позднее дейтерий очень чист. Выход количественный.

Преимуществом описанного метода является возможность быстрого получения значительных количеств дейтерия, а также полного выделения его из воды.

III. ЭЛЕКТРОЛИЗ ОКИСИ ДЕЙТЕРИЯ

Вмещающий 60 *мл* электролитической жидкости электролизер, части которого соединены при помощи нормальных шлифов, изображен на рис. 89. Внутренний шлиф входит дальше в цилиндрическую наполненную водой рубашку, окружающую катод. Платиновые электроды также имеют цилиндрическую форму и изготовлены путем сварки платиновой проволоки с платиновой фольгой. Электролитом служит окись дейтерия, подкисленная 25%-ным раствором дейтеросерной кислоты (если в распоряжении экспериментатора нет дейтеросерной кислоты, то можно добавить тщательно обезвоженный сернокислый калий или углекислый натрий). Путем эвакуирования газа из электролизера через выпускные трубки начинают электролиз, причем во избежание происходящего при низких давлениях вспенивания жидкости ток должен быть небольшим. Однако по истечении короткого времени ток можно повысить до 5 *а*. Охлаждение следует регулировать таким образом, чтобы температура электролита не повышалась. Если образующийся дейтерий должен преодолевать некоторое сопротивление при прохождении через присоединенные к электролизеру части установки, служащие для очистки газа, а иногда и для проведения реакции (трубки малого диаметра, столбы жидкостей и т. п.), то следует позаботиться о выравнивании давления путем включения на пути отводимого кислорода соответствующего запорного приспособления, создающего избыточное давление. Такой дейтерий содержит еще небольшие количества кислорода и пара окиси дейтерия. Очень чистый газ получают нагреванием дейтерия на платинированном асбесте с последующим высушиванием его жидким воздухом. При токе 5 *а* можно получить 2 *л* дейтерия в час.

Небольшие количества дейтерия сохраняют в запаянных стеклянных колбах или в сосудах с ртутным затвором. В качестве жидкости для затвора может служить также и дестиллированная вода. Более значительные количества дейтерия конденсируют при помощи жидкого водорода в металлической колбе и непосредственно вслед за этим нагнетают его по металлическим трубкам под давлением в небольшие стальные баллоны.

Установку для электролиза 1—5 *мл* двуокиси дейтерия описали Норлинг, а также Слэк и Эрке [F. Norling, Phys. Z., 36, 711 (1935); C. M. Slack, L. F. Ehrke, Rev. Sci. Instr. (N. S.), 8, 39 (1937)].

Другие методы получения. IV. Дейтерий может быть получен путем восстановления окиси дейтерия при высоких температурах железом или вольфрамом.

Синоним. Тяжелый водород.

Свойства. Дейтерий представляет собой бесцветный газ без запаха. Химические свойства аналогичны свойствам водорода, однако дейтерий отличается несколько меньшей активностью. Смеси дейтерия с водородом в отсутствие катализаторов устойчивы до температуры приблизительно 500°. При взаимодействии дейтерия с водой при комнатной температуре реакция обменного разложения почти не протекает.

Т. пл. — 254,6°; т. кип. — 249,7°. $D_{ж}^{-253,1}$ 0,171. Дейтерий в очень малой степени растворим в воде и других жидкостях.

Литература. I. Lewis G. N., Hanson W. T., J. Am. Chem. Soc., **56**, 1687 (1934).

II. Knowlton J. W., Rossini F. D., J. Res. Nat Bur. Stand., 19, 605 (1937); неопубликованные опытные данные Г. Брауера.

III. Wilson C. L., Wylie A. W., J. Chem. Soc. (London), 1941, 596.

IV. Zintl E., Harder A., Z. phys. Chem., B28, 480 (1935); Farkas A., Farkas L., Proc. Roy. Soc. (London), 144, 469 (1934).

ФТОРИСТЫЙ ДЕЙТЕРИЙ

DF

I. $$D_2 + 2AgF = 2DF + 2Ag$$

4,03 253,76 42,03 215,76

В серебряную реакционную колбу, снабженную закрывающейся трубкой для подачи газа и манометром, помещают некоторое количество сухого фторида серебра. Эту соль можно также получить и в самом сосуде действием фтора на внутренние стенки колбы. После создания в колбе вакуума в нее пропускают чистый тщательно высушенный дейтерий (см. стр. 83 и сл.). Затем колбу закрывают и содержимое ее нагревают до 110° до тех пор, пока не установится постоянное давление. Образовавшийся DF замораживают жидким воздухом и после вскрытия колбы отсасывают насосом избыток дейтерия. Для очистки DF снова перегоняют в высоком вакууме. При этом необходимо применять соединительные части прибора и приемники из серебра или меди.

Описываемый метод до сих пор применяли лишь для получения небольших количеств DF. Последний сохраняют в платиновых, серебряных или медных сосудах.

II. Большие количества DF можно получать из элементарных веществ методом, предложенным Вартенбергом для синтеза HF. Однако этот метод связан со значительными затратами на изготовление установки.

III. Водные растворы тяжелой фтористоводородной кислоты можно получать путем конденсации DF в сосудах, содержащих окись дейтерия, а также путем реакции обменного разложения между фтористым кальцием наивысшей чистоты и дейтеросерной кислотой (см. также о получении чистой фтористоводородной кислоты на стр. 94 и сл.).

Синоним. Тяжелый фтористый водород.

Свойства. Мол. вес 21, 01. Бесцветная, похожая на воду жидкость с резким запахом; в атмосфере влажного воздуха дымит. Пары при вдыхании сильно ядовиты. Химические свойства аналогичны свойствам фтористого водорода. В присутствии ионов H^+ происходит обмен дейтерия на водород.

Т. кип. 18,6°. Очень легко растворим в воде.

Литература. I. Clausen W. H., Hildebrand J. H., J. Am Chem. Soc., 56, 1820 (1934).

II. v. Wartenberg H., Fitzner O., Z. anorg. Chem., 151, 313 (1926).

ХЛОРИСТЫЙ ДЕЙТЕРИЙ

DCl

I. $$2NaCl + D_2SO_4 = 2DCl + Na_2SO_4$$

116,90 100,10 74,94 142,06

Применяемый для получения DCl стеклянный прибор представлен в перспективном изображении на рис. 90. Колба *1* идентична колбе, обозначенной той же цифрой на рис. 93, (стр. 89), т. е. изображенную пунктирными линиями соединительную трубку *2* (рис. 90) припаивают к приемнику *2* (рис. 93) прибора для получения дейтеросерной кислоты. Колба *1* отделена от колб *3* и *4* стеклянной перегородкой *5*.

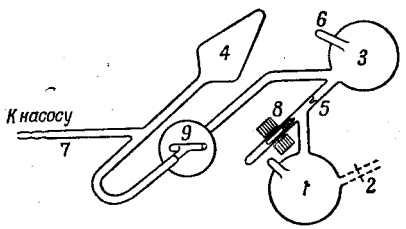


Рис. 90. Получение DCl.

1—колба с D_2SO_4; *2*—соединительная трубка; *3*—колба с NaCl; *4*—приемник для DCl; *5*—разбиваемый клапан (стеклянная перегородка); *6*—патрубок для введения NaCl; *7*—трубка для присоединения к насосу; *8*—стеклянный боек с железным сердечником; *9*—брызгоуловитель.

Сначала способом, описанным на стр. 89, получают в колбе *1* около 15 *г* концентрированной дейтеросерной кислоты, после чего в точке *2* соединительную трубку запаивают. Одновременно в колбу *3* вводят 35 *г* хлористого натрия наивысшей степени чистоты; последний предварительно с целью высушивания и удаления из него поглощенных газов в течение некоторого времени подвергают плавлению в высоком вакууме и непосредственно вслед за тем растирают в порошок при комнатной температуре. Запаяв трубку *6*, в левой части прибора создают вакуум через соединенную с вакуумным насосом трубку *7*, которую затем тоже запаивают. Передвигая электромагнитом стеклянный боек *8* с железным сердечником, разбивают стеклянную стенку *5*, после чего осторожно наклоняют прибор таким образом, чтобы дейтеросерная кислота, находящаяся в колбе *1*, могла медленно капать на хлористый натрий, содержащийся

в колбе *3*. Образующийся DCl проходит через брызгоуловитель *9*, задерживающий хлористый натрий, механически увлеченный газообразным DCl, после чего последний конденсируют в охлаждаемом жидким воздухом приемнике *4*. Когда все количество дейтеросерной кислоты окажется переведенным в колбу *3*, последнюю в течение еще некоторого времени нагревают при 200°. Затем накопившийся в приемнике *4* DCl подвергают с целью освобождения от окиси дейтерия многократной фракционированной перегонке в высоком вакууме (см. метод очистки иодистого дейтерия, стр. 87—88, а также ниже, метод II).

Данных относительно выходов и в особенности данных по вопросу о том, не остается ли часть дейтерия неиспользованной в виде $NaDSO_4$, в литературе не имеется.

II. $$SiCl_4+2D_2O=4DCl+SiO_2$$

169,92 40,06 149,92 60,06

В эвакуированной склянке емкостью 5 *л*, снабженной стеклянной пробкой с припаянным к ней стеклянным краном, разбивают встряхиванием две запаянные в вакууме тонкостенные ампулы, одна из которых содержит 18 *г* тщательно очищенного четыреххлористого кремния, а другая—1,8 *г* окиси дейтерия. По истечении суток склянку припаивают к высоковакуумной установке и конденсируют неочищенный газ в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Непосредственно следующую после этого очистку осуществляют либо по методу I, либо, что еще лучше, применяя низкотемпературную дестилляционную колонку (подробности см. в оригинальной литературе).

Хлористый дейтерий можно сохранять в конденсированном состоянии при низкой температуре, а также в газообразном виде в запаянных стеклянных колбах или в колбах с ртутным затвором.

Другие методы получения. III. Хлористый дейтерий можно получить взаимодействием безводного хлористого магния с окисью дейтерия при 600°; реакция протекает в соответствии с уравнением

$$MgCl_2+D_2O=2DCl+MgO.$$

После перегонки получается очень чистый DCl.

IV. Хлористый дейтерий образуется также в результате взаимодействия пятихлористого фосфора с окисью дейтерия. Получаемое соединение является менее чистым.

V. Водные растворы тяжелого хлористого водорода получают при конденсации DCl в сосудах, содержащих окись дейтерия.

Синоним. Тяжелый хлористый водород.

Свойства. Мол. вес 37,47. Химические свойства DCl аналогичны свойствам хлористого водорода. В смеси DCl с хлористым водородом в газовой фазе в отсутствие влаги и катализаторов обмена не происходит. Однако при растворении DCl в растворителях, содержащих ионы H^+, происходит мгновенный ионогенный обмен.

Т. пл. —114,8°, т. кип. —81,6°; критическая температура +50,3°.

Литература. I. Smits A., Muller G. J., Kröger F. A., Z. phys. Chem., B 38, 177 (1937); Frivold O. E., Hassel O., Rustad S., Phys. Z., 38, 191 (1937).

II. Clusius K., Wolf G., Z. Naturforsch., 2a, 495 (1947).

III. Lewis G. N., Macdonald R. T., Schutz P. W., J. Am. Chem. Soc., **56**, 494 (1934).

IV. Smits A., Muller G. J., Nature (London), **139**, 804 (1937).

БРОМИСТЫЙ ДЕЙТЕРИЙ

DBr

I. $$D_2+Br_2=2DBr$$

4,03 159,83 163,86

Для синтеза применяют изображенную на рис. 91 стеклянную установку, в которой предварительно в течение долгого времени создают вакуум через трубку *1*. Из капельной воронки

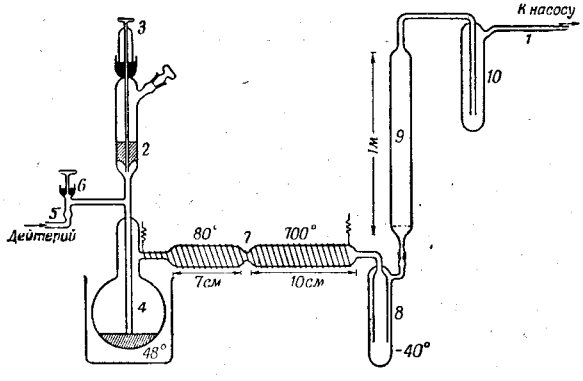


Рис. 91. Получение DBr.

1—трубка для присоединения к насосу; *2*—капельная воронка с бромом; *3*—шток клапана; *4*—колба для насыщения бромом; *5*—трубка для введения дейтерия; *6*—кран с ртутным затвором, смазанный смесью фосфорной кислоты с графитом; *7*—трубка из стекла супремакс, заполненная кусками фарфора; *8*, *10*—ловушки для конденсации; *9*—колонка с медными стружками.

2, не имеющей крана, передвигая шток клапана *3*, в колбу *4* вводят тщательно очищенный бром (см. подраздел «Бром», стр. 148), а затем нагревают колбу *4* до 48°. По трубке *5* в колбу пропускают сухой дейтерий (см. стр. 83 и сл.) со скоростью около 2 *л/час*; он проходит через смазанный смесью фосфорной кислоты с графитом кран *6* с ртутным затвором и захватывает в колбе *4* парообразный бром. Во время реакции бром восполняют, добавляя новую порцию из капельной воронки. Смесь дейтерия с бро-

мом поступает в наполненную кусками фарфора трубку для сожжения *7* (из стекла супремакс), обмотанную проволокой сопротивления таким образом, чтобы первая часть трубки нагревалась до 80°, а вторая—до 700°. Здесь 99 об.% дейтерия вступают в реакцию с образованием DBr. Избыточное количество брома задерживается в охлаждаемой до —40° ловушке *8* и в присоединенной к ней колонке *9*, наполненной чистыми медными стружками. Бромистый дейтерий, который конденсируется в ловушке *10* жидким воздухом, можно очистить путем многократной фракционированной перегонки в высоком вакууме (см. ниже метод очистки иодистого дейтерия, а также метод II получения DBr). Выход почти количественный.

II. $PBr_3+3D_2O=3DBr+D_3PO_3$

270,72 60,09 245,79 85,02

В эвакуированную склянку емкостью 5 *л*, закрывающуюся пришлифованной пробкой с краном, помещают в заплавленных в вакууме ампулах исходные вещества и, сильно встряхивая колбу, разбивают ампулы и приводят вещества во взаимодействие. Для завершения дейтеролиза смесь оставляют стоять в темноте (время от времени встряхивая ее) в течение двух суток. Реакцию не следует ускорять нагреванием, так как в этом случае будет протекать реакция диспропорционирования:

$$4D_3PO_3=3D_3PO_4+PD_3,$$

и DBr окажется загрязненным примесью PD_3. Затем склянку припаивают к высоковакуумной установке, после чего неочищенный газ конденсируют в охлажденном жидким воздухом приемнике и очищают путем фракционированной перегонки с применением низкотемпературной перегонной колонки (см. гл. I, стр. 55).

Метод I следует предпочесть методу II, так как по последнему удается использовать лишь половину содержащегося в исходном продукте дейтерия.

Бромистый дейтерий конденсируют при низкой температуре или сохраняют в газообразном виде в заплавленных стеклянных колбах. В реакцию со ртутью чистый DBr вступает лишь при очень продолжительном контакте.

III. Водные растворы тяжелой бромистоводородной кислоты можно получить путем конденсации бромистого дейтерия в сосудах, содержащих окись дейтерия.

Синоним. Тяжелый бромистый водород.

Свойства. Мол. вес 81,93. Химические свойства бромистого дейтерия аналогичны свойствам бромистого водорода. В присутствии ионов (H^+) происходит обмен дейтерия на водород.

Т. пл. —87,5°; т. кип. —67°; критическая температура +88,8°.

Литература. I. Wilson C. L., Wylie A. W., J. Chem. Soc. (London), 1941, 596.

II. Clusius K., Wolf G., Z. Naturforsch., 2a, 495 (1947).

ИОДИСТЫЙ ДЕЙТЕРИЙ

DJ

I. $D_2+J_2=2DJ$

4,03 253,82 257,85

Для получения DJ служит цельностеклянная установка (рис. 92). Колбу *1* емкостью 5 *л*, в которой находится небольшое количество губчатой платины или платинированного асбеста

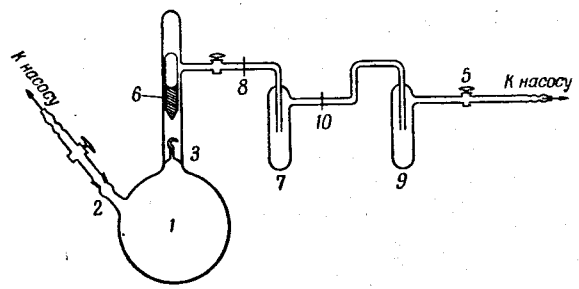


Рис. 92. Получение DJ.

1—колба емкостью 5 *л* с катализатором; *2*—патрубок; *3*—разбиваемый клапан; *4*, *5*—краны; *6*—бсек; *7*, *9*—сосуды для конденсации продукта; *8*, *10*—места для запаивания.

(о получении последних см. в разделе «Платиновые металлы», стр. 715 и сл.), предварительно прокаливают при высоком вакууме до 450° в течение нескольких часов (эвакуирование газов производят через патрубок *2*). Затем в колбу впускают сухой воздух, не содержащий водорода (во избежание адсорбции легкого водорода на платине), и вносят в нее через патрубок *2* 35 *г* тщательно очищенного иода (см. подраздел «Иод», стр. 149). Затем в приборе снова создают вакуум до тех пор, пока весь воздух не окажется полностью вытесненным из колбы парообразным иодом. После этого при помощи насоса Тёплера в колбу вводят чистый дейтерий (см. стр. 83 и сл.), продолжая эту операцию до тех пор, пока давление не достигнет 120 *мм* рт. ст.; затем патрубок *2* запаивают. После этого колбу нагревают на воздушной бане при 370° в течение 6 час.; при этом свыше 90% дейтерия вступает в реакцию с образованием DJ. Из неочищенного газа удаляют избыток исходных веществ путем фракционированной перегонки. Для этой цели в правой части при-

бора, отделенного от колбы *1* запаянным отростком *3*, создают вакуум при открытых кранах *4* и *5*. Затем кран *4* закрывают и отросток *3* разбивают бойком *6* с железным сердечником, передвигаемым электромагнитом. После охлаждения приемника *7* жидким воздухом можно открыть кран *4* и, закрыв кран *5*, перегнать в приемник *7* содержащуюся в колбе *1* жидкость. Наконец, соединительную трубку между краном *4* и приемником *7* запаивают в точке *8* и, открыв кран *5*, в течение короткого времени создают в приборе вакуум, после чего вещество вторично перегоняют из приемника *7* в приемник *9*; при этом последний охлаждают жидким воздухом, а приемник *7* нагревают охлаждающей смесью с сухим льдом до —79°. Наконец, соединительную трубку между приемниками *7* и *9* запаивают в точке *10*. Иодистый дейтерий, содержащийся в приемнике *9*, имеет чисто белый цвет, т. е. он совершенно не содержит элементарного иода.

Иодистый дейтерий можно сохранять только в конденсированном виде при низкой температуре.

Другие методы получения

II. $$P + 5J + 4D_2O = 5DJ + D_3PO_4$$

В качестве побочных продуктов легко образуются PD_3 и PD_4J, загрязняющие иодистый дейтерий. Применяя этот метод, удается использовать лишь половину взятого для реакции дейтерия.

III. Растворы тяжелой иодистоводородной кислоты получают путем приведения во взаимодействие сернистого дейтерия с иодом в присутствии окиси дейтерия:

$$D_2S + J_2 = 2DJ + S.$$

В суспензию иода в окиси дейтерия, находящуюся в пригодной для проведения замкнутого процесса цельностеклянной установке, пропускают при охлаждении льдом и при встряхивании сернистый дейтерий. Не вступивший в реакцию сернистый дейтерий снова вводят в реакционную смесь. Образовавшуюся тяжелую иодистоводородную кислоту отделяют от выделившейся серы фильтрованием без доступа воздуха, после чего путем создания вакуума в течение длительного времени отделяют от растворенного в ней сернистого дейтерия.

Синоним. Тяжелый иодистый водород.

Свойства. Мол. вес 128,93. Химические свойства иодистого дейтерия аналогичны свойствам иодистого водорода. В присутствии ионов H^+ происходит обмен дейтерия на водород.

Т. пл. —52,0°; т. кип. —36,2°, критическая температура +148,6°.

Литература. I. Rittenberg D., Urey H. C., J. Am. Chem. Soc., **56**, 1885 (1934); Bates J. R., Halford J. O., Anderson L. C., J. Chem. Phys., **3**, 415 (1935).

II. Clusius K., Wolf G., Z. Naturforsch., **2a**, 495 (1947).

III. Erlenmeyer H., Gärtner H., Helv. chim. Acta, 19, 146 (1936).

СЕРНИСТЫЙ ДЕЙТЕРИЙ

D_2S

I. $$Al_2S_3 + 6D_2O = 3D_2S + 2Al(OD)_3$$

150,14 120,18 108,28 162,04

Для получения сернистого алюминия (см. также раздел «Алюминий», стр. 389) глиняный гессенский тигель, выложенный серой, заполняют смесью порошка алюминия и серы (препараты наивысшей чистоты), взятых в стехиометрических количествах. Продажный порошок алюминия предварительно многократно промывают для удаления приставшего к нему масла чистым (не оставляющим при перегонке остатка) бензолом, а затем нагревают в течение долгого времени в высоком вакууме при 150°. Реакционную смесь поджигают при помощи ленты магния (осторожно—очень бурная реакция!), после чего тигель закрывают крышкой. Образовавшийся сернистый алюминий измельчают еще в горячем состоянии, а затем помещают в ампулы и удаляют из него газы путем многочасового нагревания в высоком вакууме при 150—180°. После этого ампулы запаивают в вакууме. Таким же образом тщательно удаляют воздух и из взятой для реакции окиси дейтерия и запаивают ее в небольшие ампулы.

Для получения D_2S около 20 *г* Al_2S_3 и 7 *г* D_2O (введением избытка Al_2S_3 достигают основательного высушивания образующегося газа) помещают в двух запаянных ампулах в склянку емкостью 5 *л* с пришлифованной пробкой, снабженной краном. После эвакуирования газа из склянки до давления приблизительно 10^{-4} *мм* рт. ст. кран закрывают и трубку, присоединяющую склянку к вакуумной установке, запаивают. После этого путем встряхивания склянки ампулы разбивают и таким образом приводят во взаимодействие содержащиеся в них вещества. Пары окиси дейтерия, конденсирующиеся на верхних стенках склянки, вводят в реакцию либо путем нагревания, либо засыпая соответствующие участки не вступившим еще в реакцию сернистым алюминием. После этого смесь оставляют стоять в темноте (время от времени встряхивая ее) в течение недели. Затем склянку припаивают к вакуумной установке с несколькими ловушками, предназначенной для проведения фракционированной конденсации (см. гл. I, стр. 53). Из сырого газа сначала удаляют путем вымораживания при помощи жидкого воздуха небольшие количества дейтерия, а затем фракционируют путем многократной медленной перегонки (баня с охлаждающей смесью, содержащей сухой лед, и баня

с жидким воздухом). После этого D_2S настолько чист, что он уже не оказывает действия на металлическую ртуть даже при соприкосновении с ней в течение недели. Выход получается несколько меньшим, чем можно было бы ожидать в соответствии с приведенным выше уравнением.

Сернистый дейтерий можно сохранять в конденсированном виде при низкой температуре или в газообразном виде над сухим парафиновым маслом.

Другой метод получения. II. Сернистый дейтерий можно также получить путем разложения CaS окисью дейтерия в присутствии $MgCl_2$.

Синоним. Тяжелый сероводород.

Свойства. Мол. вес. 36,10. Химические свойства аналогичны свойствам H_2S. При растворении в содержащих ион H^+ растворителях дейтерий обменивается на водород.

Т. пл. −86°; критическая температура +99,1°.

Литература. I. Fonzès-Diacon M., C. R., **130**, 1314 (1900) (получение Al_2S_3); Kruis A., Clusius K., Z. phys. Chem., B 38, 156 (1937); Erlenmeyer H., Gärtner H., Helv. chim. Acta, **19**, 146 (1936); Frivold O. E., Hassel O. et al., Phys. Z., **39**, 224 (1938); **38**, 191 (1937).

II. Larsén T., Z. Phys., **111**, 391 (1938).

ДЕЙТЕРОСЕРНАЯ КИСЛОТА

D_2SO_4

$$D_2O + SO_3 = D_2SO_4$$

20,03 80,06 100,09

Для этого синтеза применяется цельностеклянная установка, изображенная схематически на рис. 93. В двух ампулах *3* и *4* содержится

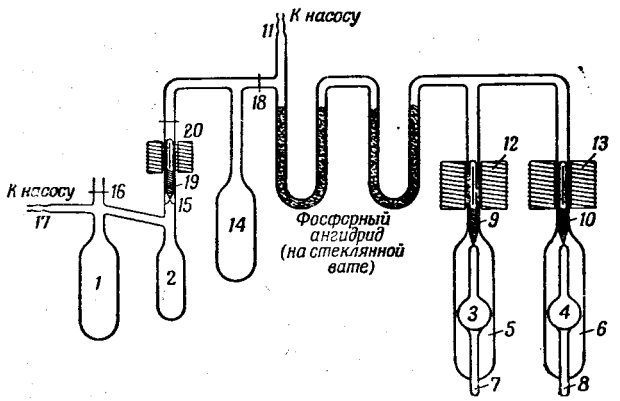


Рис. 93. Получение D_2SO_4.

1, *2*, *14*—охлаждаемые приемники; *3*, *4*—ампулы с SO_3; *5*, *6*—сосуды для разбивания ампул с SO_3; *7*, *8*—впаянные трубки; *9*, *10*, *19*—бойки; *12*, *13*, *20*—электромагниты; *15*—разбиваемый клапан (стеклянная перегородка); *11*, *16*—*18*—места для запаивания.

тщательно очищенный возгонкой SO_3. Ампулы ставят в стеклянные сосуды *5* и *6* на две впаянные трубки *7* и *8* таким образом, чтобы кончики этих ампул находились непосредственно под стеклянными бойками *9* и *10* с железными сердечниками. Расположение ампул на подставках облегчает паяльные работы. После откачки газа и последующего запаивания конца трубки в точке *11* ампулы *3* и *4* разбивают, поднимая и затем сбрасывая бойки *9* и *10* при помощи электромагнитов *12* и *13*. Возгоняющаяся SO_3 проходит через две наполненные стеклянной ватой и фосфорным ангидридом U-образные трубки и конденсируется в приемнике *14*, погруженном в охлаждающую смесь с сухим льдом. Одновременно с возгонкой SO_3 в левую часть установки, отделенную от правой стеклянной перегородкой *15*, впускают D_2O через трубку *16*; затем трубку запаивают и D_2O замораживают в сосуде *1* охлаждающей смесью с сухим льдом. В установке через трубку *17* создают вакуум, после чего трубку запаивают. По окончании возгонки SO_3 запаивают также и трубку в точке *18*. После этого при помощи стеклянного бойка *19* с железным сердечником и электромагнита *20* разбивают стеклянную перегородку *15*; при этом осколки стекла падают в приемник *2*. Затем SO_3 путем осторожного нагревания приемника *14* переводят в колбу с D_2O. После осторожного оттаивания реакционной смеси в сосуде *1* образуется дейтеросерная кислота любой концентрации в зависимости от соотношения количеств D_2O и SO_3, взятых для реакции.

Выход, считая на D_2O, количественный. D_2SO_4 сохраняют в стеклянных сосудах.

Синоним. Тяжелая серная кислота.

Свойства. Бесцветная маслянистая жидкость. Химические свойства аналогичны свойствам H_2SO_4. Между дейтерием и легким водородом происходит ионный обмен. Это следует учитывать при растворении в растворителях, содержащих ион H^+. С водой смешивается во всех отношениях.

Литература. Fehér F., Ber. dtsch. chem. Ges., **72**, 1789 (1939).

ДЕЙТЕРОАММИАК

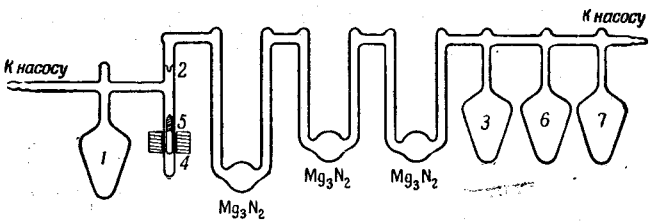
ND_3

I. $$Mg_3N_2 + 6D_2O = 2ND_3 + 3Mg(OD)_2$$

100,98 120,18 40,11 181,05

Для получения ND_3 применяют цельностеклянную установку, изображенную на рис. 94. В три U-образные трубки помещают 30 *г* Mg_3N_2 (о получении его см. в подразделе «Магний», стр. 431) и спаивают трубки между собой, после чего их нагревают в течение некоторого времени до 400° для удаления газов в высоком

вакууме. Между тем в колбу *1*, отделенную стеклянной перегородкой *2*, помещают 7 *г* D_2O, из которой после этого основательно удаляют воздух путем многократных замораживаний



Р и с. 94. Получение ND_3.

1, *3*, *6*, *7*—охлаждаемые приемники; *2*—разбиваемый клапан (стеклянная перегородка); *4*—электромагнит; *5*—боек для разбивания.

и расплавлений в высоком вакууме. Вследствие наличия избытка Mg_3N_2 происходит хорошее высушивание образующегося газа. После запаивания трубок, соединяющих обе половины установки с вакуумными линиями, охлаждают сосуд *3* жидким воздухом, перегородку *2* при помощи электромагнита *4* разбивают ударом стеклянного бойка *5* с железным сердечником. Реакция между D_2O и Mg_3N_2 начинается мгновенно. Образующийся ND_3 конденсируется в сосуде *3*. После испарения из сосуда *1* всей D_2O U-образные трубки в течение некоторого времени слегка нагревают пламенем горелки. Собранный в сосуде *3* продукт дважды возгоняют в высоком вакууме для очистки от D_2O, причем сначала сосуд *6* охлаждают жидким воздухом, а сосуд *3* доводят действием охлаждающей смеси с сухим льдом до температуры —78°; потом после запаивания соединительной трубки между сосудами *3* и *6* сосуд *6* доводят до температуры —78°, а сосуд *7* охлаждают жидким воздухом. Выход, считая на исходную D_2O, почти количественный.

ND_3 конденсируют при низких температурах или же сохраняют в газообразном состоянии над ртутью, играющей роль запорной жидкости.

II. Растворы тяжелого аммиака получают путем конденсации ND_3 в сосуде, содержащем D_2O, в высоком вакууме.

Синоним. Тяжелый аммиак.

Свойства. Мол. вес. 20,05. Химические свойства аналогичны свойствам NH_3. В присутствии растворителей, диссоциирующих с образованием ионов водорода, дейтерий обменивается на водород.

Т. пл. —73,6°; т. кип. —31,1°; критическая температура +132,3°.

Литература. Smits A., Muller G. J., Kröger F. A., Z. phys. Chem., B 38, 177 (1937); Hart A. B., Partington J. R., J. Chem. Soc. (London), 1943, 104; Frivold O. E., Hassel O., Rustad S., Phys. Z., 38, 191 (1937); de Bruyne J. M A., Smyth C. P., J. Am. Chem. Soc., 57, 1203 (1935).

РАЗДЕЛ 2

ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА

М. ШМЕЙССЕР

ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА

H_2O_2

По методу, впервые описанному Штеделем [1] и позднее неоднократно применявшемуся другими авторами [2—5], 30%-ную H_2O_2 отделяют от значительной части воды перегонкой; получающуюся H_2O_2 доводят путем охлаждения до кристаллизации и кристаллы отделяют от маточного раствора.

На нормальный шлиф дестилляционной колбы из иенского стекла емкостью 500 *мл* надевают пришлифованный колпачок с кипятильным капилляром. Отводную трубку соединяют при помощи шлифов со змеевиковым холодильником и затем с приемником емкостью 150 *мл*. В колбу наливают 180 *мл* пергидроля фирмы Мерк (сохраняется в парафинированных склянках) и помещают ее на водяную баню с температурой 45—50°. Содержащийся в колбе пергидроль перегоняют в течение 3,5 час. при давлении 16—22 *мм* рт. ст. При этом отгоняется около 130—140 *мл* воды и немного H_2O_2, в остатке же остается 85—90%-ная H_2O_2 (если температура водяной бани поднимается выше 52°, высокопроцентная H_2O_2 приобретает желтую окраску и ее приходится отбрасывать). Высокопроцентный продукт можно вылить из колбы без опасения вызвать разложение (при применении колбы с внутренним шлифом разложение на шероховатой поверхности ее горла весьма значительно).

Дальнейшую переработку для получения 100%-ной H_2O_2 осуществляют следующим путем. Короткую парафинированную или покрытую внутри перезином пробирку большого диаметра емкостью около 25—30 *мл* наполняют до половины высокопроцентной H_2O_2, закрывают парафинированной резиновой пробкой и на полчаса оставляют на охлаждающей бане с температурой —35°. Между тем приготовляют затравочный кристалл, замораживая 1 *мл* той же H_2O_2 жидким воздухом (диаграмму плавкости системы H_2O_2—H_2O см. в [6]). После внесения затравки тотчас же начинают расти игольчатые бесцветные кристаллы. Выждав около 1 мин., кристаллы быстро переносят в предварительно охлажденный приблизительно до —30° сосуд для центрифугирования (рис. 95). После кратковременного центрифугирования (простым вращением рукой или при помощи ручной центрифуги) кристаллы переносят в другую пробирку большого диаметра и снова доводят их до плавления. Для сокращения продолжительности плавления пробирку с H_2O_2 помещают в стакан с водой, подогретой до 30°. После полного расплавления перекись охлаждают опять до —35°. После выдерживания в течение 10 мин. в охлаждающей бане обычно самопроизвольно выпадают игольчатые бесцветные кристаллы, которые сейчас же нужно отделить, как указывалось выше, от маточного раствора во втором таком же сосуде. Если кристаллизация сама не начинается, то ее снова можно вызвать при помощи затравочного кристалла.

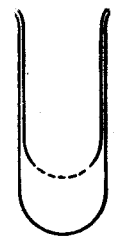


Рис. 95. Сосуд для центрифугирования чистой перекиси водорода.

Полученные кристаллы при комнатной температуре очень легко разлагаются с выделением кислорода. Поэтому их необходимо сохранять на холоду в парафинированных закрытых сосудах.

Водные растворы H_2O_2, отделенные на центрифуге, можно снова сконцентрировать путем перегонки.

По Хэрду и Пэтербо [7], можно получить 80—90%-ный исходный продукт, смешав 30%-ную H_2O_2 с двойным количеством *пара*-цимола и отогнав из этой смеси в созданном при помощи водоструйного насоса вакууме при тем-

пературе около 50° большую часть воды и *пара*-цимола. После механического отделения остатка смеси *пара*-цимола с H_2O_2 проводят дальнейшую обработку продукта, как это было описано выше.

Другие методы получения. Для получения спектрально чистой H_2O_2 можно указать на описанный Фегером [8] метод получения D_2O_2, пригодный для получения H_2O_2, а также на метод, вытекающий из работ Пицша и Адольфа [9], основанный на взаимодействии соли динадсерной кислоты с водяным паром.

Метод получения монокристаллов H_2O_2 описан также Фегером и Клётцером [10].

Свойства. Мол. вес 34,016. Т. пл. —1,7°; т. кип. (экстраполированием) 157,8°. $D^0_ж$ 1,46; $D_{тв}$ 1,64.

Литература. 1. Staedel W., Z. angew. Chem., **15**, 642 (1902).

2. Ahrle H., Диссертация, Darmstadt, 1908; J. prakt. Chem., **79**, 139 (1909).

3. d'Ans J., Friederich W., Z. anorg. Chem., **73**, 326 (1912).

4. Maas O., Hatcher W. H., J. Am. Chem. Soc., **42**, 2548 (1920).

5. Haschke E., Дипломная работа, Königsberg, 1943.

6. Maas O., Herzberg O. W., J. Am. Chem. Soc., **42**, 2569 (1920).

7. Hurd C. D., Puterbaugh M. P., J. Am. Chem. Soc., 52, 950 (1930).

8. Fehér F., Ber. dtsch. chem. Ges., **72**, 1789 (1939).

9. Pietzsch A., Adolph G., герм. пат. 241702, 243366, 256148, 293087.

10. Fehér F., Klötzer F., Z. Elektrochem., **43**, 822 (1937).

РАЗДЕЛ 3

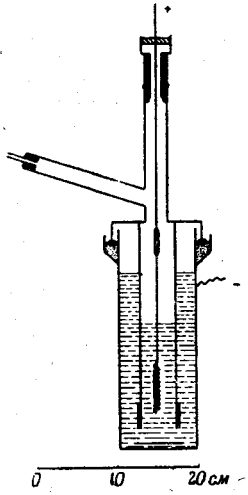
ФТОР, ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД

Г. ВАРТЕНБЕРГ

ФТОР

F_2

Фтор получают главным образом путем электролиза расплавленного KHF_2 с графитовым анодом при температуре 200—300° (при этом он слегка загрязняется примесью CF_4) или же расплавленного $KF \cdot 3HF$ с никелевым анодом, по методу Лебо, при температуре около 100° (при наличии воды в подвергающейся электролизу расплавленной массе в продукте содержится примесь кислорода). Последний метод является наиболее совершенным и многократно проверенным. В качестве материалов для изготовления сосудов применяют только медь и магний. Соль помещают в медный, пропаянный твердым припоем сосуд со стенками толщиной около 2 *мм* (рис. 96). Крышка свободно опирается на три куска плавикового шпата, находящиеся в верхнем желобке и зацементированные в нем. Чтобы уменьшить доступ влажного воздуха, желобок уплотняют порошкообразным CaF_2. Анод из никелевой проволоки диаметром 3 *мм* подвергается действию газа только на выступающем конце, а поэтому срок его службы можно удлинить, если закрутить проволоку анода в спираль или заменить часть ее никелевым стержнем толщиной 1 *см*. Такой электрод выдерживает электролиз двух загрузок соли до полного их израсходования. После этого в медную соединительную муфту можно легко вставить новый анод. Расплав способен разбрызгиваться и растекаться. Поэтому электролизер следует снабжать толстостенной медной вставкой, уплотненной в верхней трубке замазкой из свинцового глета и глицерина. Эту медную вставку лучше всего после окончания электролиза загрузки вывертывать прочными щипцами и каждый раз промывать. Пробку из плотного плавикового шпата прикрепляют той же самой замазкой. К медной (а еще лучше никелевой) трубке, окружающей анод, при помощи клиньев на трех подвесках прикрепляют медную пластинку для защиты от водорода, поднимающегося от стенок медного сосуда (катода).



Р и с. 96. Получение фтора.

Такое приспособление является наилучшим, потому что оставляет свободным большое поперечное сечение электролита. Медную трубку следует покрывать защитным слоем фторида, который, однако, иногда растворяется; в этом случае (особенно при сильном повышении температуры) трубку приходится заменять новой. Заменить медную трубку трубкой из спекшегося корунда нельзя, так как последний растворим в расплаве. Это неудобство имеет место во всех приборах. Сосуд делают достаточно высоким, чтобы фтор выделялся под давлением приблизительно 10 *см* вод. ст. Диаметр газоотводных трубок должен быть не менее 6 *мм*, так как газ всегда увлекает с собой пылеобразную соль. В электролизер помещают 1,2 *кг* кислой фтористой соли наивысшей чистоты и добавляют 300 *г* свежеперегнанного безводного HF. Электролизер все время находится на электрической плитке. Последнюю, в свою очередь, устанавливают на настольных весах, а поэтому по убыли в весе (300 *г*) легко можно установить момент, когда требуется добавить свежую порцию соли и нет необходимости все время поддерживать высокую температуру. В начале опыта электролизер необходимо подогреть горизонтально направ-

ленным пламенем бунзеновской горелки, чтобы примерно в течение получаса соль расплавилась и нагрелась до 70° (по термометру!). Во время электролиза при напряжении 10 *в* и силе тока около 4—5 *а* нагревать электролизер нет необходимости (при применении анода в виде никелевого стержня и силе тока 6 *а* получают 40 *мл* фтора в минуту). Электрическая плитка служит только для поддержания электролита в жидком состоянии во время перерывов в процессе электролиза. После израсходования загрузки в результате электролиза крышку снимают и при покачивании сосуда дают оставшейся соли затвердеть так, чтобы в середине образовалось полое пространство (необходимо работать под тягой и надевать защитные очки: при 150° давление HF равно 130 *мм* рт. ст). В это полое пространство можно ввести свежий HF, который в сосуде, накрытом медной пластинкой, за ночь поглощается солью. После нагревания до 90° электролизер снова закрывают крышкой с анодом. Для удаления небольшого количества газообразного HF газ пропускают через медный сосудик размером 10×50 *мм*, который припаян твердым припоем к никелиновым трубкам, обладающим незначительной теплопроводностью, и погружен в сухой лед (давление HF около 1 *мм* рт. ст). Затем его пропускают через наполненную зерненным фтористым натрием медную трубку с медными конусообразными запорами. Выход фтора наружу (а также утечку его через неплотности в соединениях трубок) легко можно установить по струе светильного газа, воспламеняющегося при взаимодействии с фтором. Если соль, загруженная в электролизер, хорошо высушена, то следы воды исчезают полностью уже спустя час после начала электролиза. Образующийся кислород не поддается отделению от фтора, и его присутствие лишь с большим трудом может быть установлено аналитически встряхиванием со ртутью [2].

Свойства. Ат. вес 19,00. Т. пл. —223°, т. кип. —187°, $D_{ж}$ 1,11, $D_{газ}$ 1,31 (считая плотность воздуха за 1). Не взаимодействует с кварцем и хорошо высушенным стеклом. Для нагревания в атмосфере фтора служат платиновые трубки или еще лучше (до 600°) трубки из спекшегося корунда, меди (до 350°) и никеля (до 600—700°).

О технических установках см. в [3, 4].

Литература. 1. v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., 193, 409 (1930); 244, 337 (1940).

2. v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., 242, 408 (1938); Schmitz H., Schumacher H. J., ibid., 245, 221 (1940).

3. Ind. Eng. Chem., Ind. Edit., 39, 244—286 (1946).

4. Angew. Chem., 19, 256 (1947).

ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД
HF

Меры предосторожности. Растворы фтористого водорода, особенно концентрированные, вызывают чрезвычайно болезненные и долго незаживающие ожоги, а поэтому при работах с большими количествами их необходимо всегда иметь наготове кашицу из магнезии, содержащую небольшое количество глицерина, и пользоваться защитными очками и резиновыми перчатками.

I. Сырая фтористоводородная кислота [1]. Сырую фтористоводородную кислоту лабораторным путем получают редко. Для получения 0,25 *кг* HF 1 *кг* хорошо измельченного плавикового шпата или, что еще лучше, криолита (в этом случае HF не будет содержать кремния) сильно нагревают в воздушной бане с 2,25—2,5 *кг* 97,5%-ной не содержащей мышьяка серной кислотой в железном автоклаве. В крышку впаивают свинцовую трубку длиной 1,5 *м* и диаметром 2 *см* с одетой на нее водяной рубашкой холодильника Либиха. Реакция продолжается 4 часа. Приемником служит медный сосуд, охлаждаемый смесью льда с поваренной солью. Загрязнения: H_2SiF_6, HCl, H_2SO_3, H_2SO_4, HSO_3F, Pb.

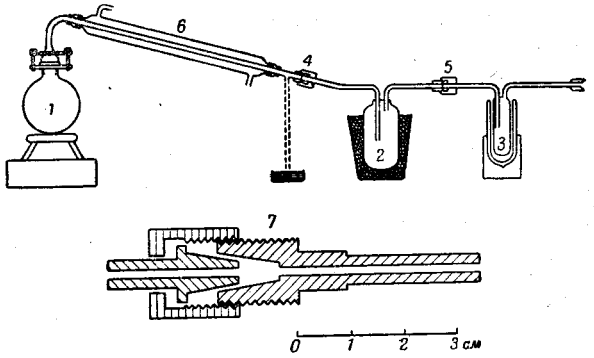
II. Чистая фтористоводородная кислота. 35%-ная фтористоводородная кислота поступает в продажу в церезиновых сосудах в довольно чистом состоянии. Для дальнейшей очистки ее перегоняют из платиновой реторты в платиновый приемник с добавлением фтористого натрия, который связывает ионы SO_4^{2-} и SiF_6^{2-}, а также некоторого количества $PbCO_3$, который связывает ионы Cl^-, образуя нерастворимую в концентрированной HF соль PbClF. Избыток $PbCO_3$ не мешает даже в присутствии H_2SO_4. Органические вещества могут быть устранены только прибавлением по каплям раствора $KMnO_4$.

Материалами для изготовления сосудов служат платина, серебро, медь и магний (но не свинец), целлулоид (легко размягчающийся в теплой воде), некоторые искусственные смолы (поллопаз и резопал), парафин, а также покрытые бакелитовым лаком металлические чашки.

О температурах кипения различных смесей воды с HF см. в [4].

III. Безводный фтористый водород. Безводный фтористый водород получают отгонкой его из безводного KHF_2 при 500°. Из 1,2 *кг* KHF_2 получают 250 *г* HF. Технический, содержащий случайные примеси KHF_2 растворяют в теплой воде и для удаления ионов Cl^- прибавляют некоторое количество $PbCO_3$, а затем дают

отстояться осадкам K_2SiF_6 и PbClF; прозрачную жидкость упаривают в медной или магниевой чашке до начала кристаллизации. По другому способу все количество фтористоводородной кислоты делят на две равные части. Одну часть нейтрализуют K_2CO_3, смешивают со второй частью, выпаривают и затем фильтруют в горячем состоянии через медную воронку. Жидкость сливают с выделившихся при охлаждении кристаллов. Последние высушивают при 100° между листами фильтровальной бумаги; дальнейшее высушивание должно быть произведено очень тщательно при 130—140° на боль-



Р и с. 97. Перегонка безводного фтористого водорода.
1—дистилляционный медный сосуд; *2*, *3*—медные приемники (—10°); *4*, *5*—соединения при помощи конуса с гайкой; *6*—холодильник (внутренняя трубка медная); *7*—детали конического соединения (конусы взаимозаменяемы).

шой электрической плитке в тонком слое на магниевой или медной пластинке с бортами высотой 1—2 *см*. Через 2—3 дня кристаллы перемалывают в кофейной мельнице и сушат в течение еще одного дня, после чего их сохраняют в парафинированных внутри стеклянных сосудах. Соль дает нежелательную пыль. Соль $NaHF_2$ легче выделяет HF, однако она выделяет его уже при высушивании, а поэтому непригодна.

Отгонку производят из медного сосуда *1* высотой 24 *см* с конической пришлифованной пробкой диаметром 4 *см*, укрепленной винтовым соединением (рис. 97). Чтобы пробку можно было легко вынуть, ее коническую поверхность смазывают небольшим количеством смеси графита с парафиновым маслом. Медная трубка длиной 1 *м* должна иметь диаметр 2—2,5 *см*, так как отгоняющийся пар увлекает с собой соль, которая может закупорить трубку. Перед стеклянной водяной рубашкой, связанной с холодильником отрезками резиновой трубки, во избежание пригорания резины навивают несколько витков оловянной трубки, по которой пропускают воду. Медную трубку с целью очистки выдерживают в смеси соляной кислоты и брома. Если этого не сделать, то стекающий по ней HF будет сначала окрашен в бурый цвет. Очень целесообразно впаять в сосуд снизу твердым припоем входящую внутрь на 5 *см* медную трубку для медь-константановой термопары. Сосуд нагревают или в железном кожухе при помощи горелки со многими отверстиями, или, что лучше, в электрической печи. Перед наполнением сосуд следует очистить соляной кислотой и затем тщательно высушить в токе двуокиси углерода. Приемный медный сосуд *2* (250 *мл*) присоединяют к установке при помощи конуса и накидной гайки (рис. 97). Его необходимо хорошо очистить соляной кислотой, а затем высушить и восстановить при 300° в токе водорода. Во время перегонки его следует охлаждать до —10° смесью льда с поваренной солью. Сосуд *3* служит в качестве предохранительного. Сосуд *1* нагревают сначала медленно в течение $^3/_4$ часа до 400—500°, причем соединение *4* оставляют открытым до тех пор, пока HF не начнет капать в подставленную платиновую чашку. О давлении паров KF, HF см. в [6]. После отгонки 10 *мл* жидкости проверяют, будет ли полоска фильтровальной бумаги сразу же подвергаться желатинированию при смачивании жидкостью; положительный результат означает, что кислота является безводной. После этого щипцами или руками в резиновых перчатках навинчивают гайку *4* и подставляют сосуд с охлаждающей смесью. Температуру осторожно повышают до 500°; при этой температуре в плаве начинается выпадение KF и бурное выделение HF [2]. Целесообразно снабдить установку толстостенным медным капилляром (обозначен пунктиром), который впаян твердым припоем, и погрузить его в ртуть, налитую в платиновую чашку приблизительно на глубину 2 *см*. В этом случае можно сразу же присоединить приемники и дать возможность первым миллилитрам кислоты вытекать по каплям из капилляра до тех пор, пока проба фильтровальной бумажкой не укажет на отсутствие влаги. После этого, подняв чашку со ртутью, можно закрыть конец капилляра. При слишком бурном выделении HF часть его может выходить через капилляр с образованием густого дыма.

Приблизительно через три часа выделение газа заканчивается. Нагревание прекращают, соединения *4* и *5* разнимают и отверстия при помощи накидных гаек закрывают медными конусами. Хорошо закрытый таким образом с обоих концов приемник может быть исполь-

зован для хранения перегнанной кислоты. Содержимое медного сосуда *1* после охлаждения можно растворить в кипящей воде и снова регенерировать водным раствором HF.

Для этого к раствору, находящемуся в большой медной или магниевой чашке, приливают чистую продажную 35—40%-ную HF до тех пор, пока лакмус не окрасится в красный цвет; затем раствор упаривают на голом пламени до момента начала разбрызгивания; соль измельчают и высушивают, как было описано выше.

Полученный HF содержит следы захваченного KF и может быть перегнан при 30—35° во второй приемник. Для получения HF наивысшей чистоты применяют серебряную аппаратуру [2]. Поскольку органические вещества немедленно разрушаются парообразной HF, уплотнение установки можно производить только при помощи описанных выше медных конусов или расплавленной серы. Трещины, образовавшиеся в последней, замазывают пицеином, или подобными ему веществами, или же временно (в этом случае нельзя быть уверенным в отсутствии влаги) хорошо высушенной замазкой из свинцового глета с глицерином.

Жидкий HF, содержащий 4% H_2O, выпускается заводами фирмы Байера («Anorg. Abt. Leverkusen, Bayer-Werk») в железных баллонах. Чтобы HF начал выделяться из баллона, последний необходимо слегка нагреть.

Для полного обезвоживания жидкого HF через него можно пропустить фтор при помощи серебряного капилляра; при этом фтор разлагает следы воды. С этой целью в холодном помещении вентиль из баллона с HF сначала вывинчивают немного при помощи ключа. Затем баллон ставят в ванну высотой около 1 *м*, наполненную охлаждающей смесью хлористого натрия со льдом. После охлаждения вентиль вывинчивают совсем и в горло баллона через серебряный капилляр длиной 1 *м* в течение получаса пропускают фтор из баллона, потом снова вставляют вентиль и прочно завинчивают его ключом. Давление фтора, получаемого в лабораторных приборах, недостаточно, чтобы можно было пропустить фтор через баллон с HF.

Фтор практически не растворяется в жидком HF. Вместо обезвоживания HF при помощи фтора воду можно удалить, добавляя по каплям хлористый тионил. При этом образуются газы: HCl, SO_2, SOF_2, не растворяющиеся в HF [K. Wiechert, Z. anorg. Chem., **261**, 314 (1950)].

Если нужны лишь небольшие количества чистого HF, то его легко можно получить (с примесью лишь водорода), поместив в качестве исходного вещества в нагретую в платиновой или медной трубке медную лодочку хорошо высушенный PbF_2 и прокалив последний до красного каления в токе водорода.

Для отвода газа служат хорошо высушенные медные трубки, соединенные при помощи медных конусов. В таких трубках можно также нагревать до 1000° газообразный HF (разумеется, без доступа воздуха). Трубки из спекшегося корунда можно применять до температуры 500°. Для закрывания служат медные колпачки с замазкой из смеси сурика с глицерином; однако эти колпачки лучше припаивать мягким припоем к концам трубок из глинозема (поверхность которых покрыта электролитической медью). Безводный HF совсем не взаимодействует с кварцевым стеклом. Свинец и органические вещества за исключением полимеризованного тетрафторэтилена (тефлона, США) им разрушаются. Для закрывания служат медные (не латунные!) краны или, лучше, платиновые вентили по Боденштейну или же железные вентили Ле-Россиньоля.

Свойства. Мол. вес 20,01. Т. кип. 19,5°; т. кип. при разных давлениях см. в [3]; т. пл. —85°. $D_ж$ 0,987.

Литература. 1. Ruff O., Chemie des Fluors, Berlin 1920 (подробное описание многочисленных соединений фтора).
2. Fredenhagen K., Z. anorg. Chem., **178**, 289 (1929).
3. Fredenhagen K., ibid., **210**, 220 (1933).
4. Fredenhagen K., Z. phys. Chem., A **162**, 464 (1932).
5. Hanford W., Joyce R., J. Am. Chem. Soc., 68, 2082 (1946).
6. Cady G. H., J. Am. Chem. Soc., **56**, 1431 (1934).

РАЗДЕЛ 4

СОЕДИНЕНИЯ ФТОРА

В. КВАСНИК

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СОЕДИНЕНИЯХ ФТОРА

В связи с особым положением, которое фтор занимает среди галогенов в периодической системе, препаративное получение его соединений столь сильно отличается от получения соединений других галогенов, что соединения фтора приходится рассматривать в особом разделе.

Для получения неорганических соединений фтора применяют главным образом следующие методы:

1. Обменные реакции окислов, гидроокисей или карбонатов с водными растворами фтористого водорода. Таким путем можно получить большинство бинарных фторидов, не подвергающихся гидролизу (например, фториды щелочных металлов, гидрофториды щелочных металлов, фториды щелочноземельных металлов, AlF_3, SbF_3, ZnF_2, PbF_2, HgF, AgF).

2. Обменные реакции соответствующих безводных хлоридов с безводным фтористым водородом (например, TiF_4, ZrF_4, NbF_5, TaF_5, VF_4, SnF_4, SbF_5, POF_3, SOF_2).

Эти реакции можно применять в гораздо более многочисленных случаях, чем это указывалось до настоящего времени в литературе. С тех пор как безводный фтористый водород появился в продаже, эти методы приобретают все большее и большее значение.

3. Обменные реакции элементов, окислов или галогенидов с элементарным фтором. Этим путем получают главным образом те бинарные фториды, в которых соответствующие элементы имеют высшие степени окисления (например, OsF_8, JF_7, ReF_6, UF_6, SF_6, BiF_5, CF_4, CoF_3, AgF_2).

Вместо элементарного фтора часто можно применять соединения фтора с другими галогенами, которые, однако, могут быть получены также только по реакциям с элементарным фтором. Использование соединений фтора с другими галогенами вместо элементарного фтора имеет тот недостаток, что при этом выделяются свободные галогены, которые часто трудно отделить от продукта реакции. Однако оно имеет и преимущество, заключающееся в том, что с большинством соединений фтора с другими галогенами работать в лаборатории легче, чем с элементарным фтором (дозировка, хранение). Безусловное предпочтение следует отдать соединениям фтора с другими галогенами в тех случаях, когда речь идет о присоединении к какому-либо ненасыщенному соединению, кроме фтора, еще и другого галогена (например, COClF, COBrF, COJF, SO_2BrF). Фтор в виде соединения с другим галогеном может проявлять повышенную (ClF_3) или ослабленную (JF_5) активность.

4. Особые реакции. Соединения фтора вступают в весьма разнообразные реакции, которые невозможно подчинить какой-либо систематике. Например, NF_3 можно получить только путем электролиза расплавленного гидрофторида аммония. Соединение OF_2 получают действием фтора на 2%-ный раствор едкого натра. Соединение O_2F_2 образуется из фтора и кислорода в трубке с тлеющим электрическим разрядом при охлаждении жидким воздухом.

Некоторые фтористые соединения можно получить несколькими методами (например, NOF из NO и F_2 или из $NOBF_4$ и NaF). В этих случаях метод получения приходится выбирать каждый раз в зависимости от имеющихся в наличии исходных материалов и оборудования.

Получение органических соединений фтора требует применения методов, которые отличаются от методов получения остальных органических галогенидов. Вследствие высоких теплот образования CF_4 (231 *ккал*) и HF (64 *ккал*) действие фтора на органические молекулы приводит главным образом к образованию CF_4

и HF, а также продуктов обугливания и осмоления, нормальные же продукты замещения получаются лишь в небольших количествах. Этот метод, применяемый в технике для получения высокофторированных углеводородов, непригоден для использования в лабораторном масштабе. Для получения органических фтористых соединений с удовлетворительными выходами пользуются главным образом следующими методами:

1. Присоединение HF к олефинам (например, при получении фтористого этила).

2. Обменная реакция хлористых соединений с безводным фтористым водородом (например, при получении бензотрифторида). Этот метод позволяет получать соединения не более чем с 3 атомами фтора у углеродного атома. Фторангидриды кислот можно также получить из хлорангидридов кислот действием безводного фтористого водорода.

3. Обменная реакция хлористых соединений с трехфтористой сурьмой (Свартс). Этот метод пригоден преимущественно для получения соединений с числом атомов фтора у углеродного атома, меньшим чем 3 (например, при получении 2,2-дифторпропана).

4. Обменная реакция хлористых соединений с безводным фтористым водородом в присутствии сурьмяных катализаторов. Этот метод представляет собой нечто среднее между двумя предыдущими и имеет весьма широкое применение (например, при получении дихлордифторметана).

5. Обменная реакция галоидных соединений с бинарными фторидами, такими, как AgF, HgF, HgF_2 (например, при получении фтороформа).

6. Диазотирование нитритом в присутствии фтористоводородной кислоты. Этот метод можно применить для получения ароматических фтористых соединений (например, фторбензола).

7. Термическое разложение фтороборатов диазония (Бальц и Шиманн). Этот метод пригоден также для получения ароматических фтористых соединений (например, *пара*-фтортолуола) особенно в лабораторных масштабах.

Лабораторное оборудование для работы с фтористыми соединениями необычно в том отношении, что приходится почти совершенно отказываться от применения простой стеклянной посуды. Вместо нее пользуются никелевыми, железными, медными, свинцовыми, серебряными, платиновыми сосудами и сосудами из плавикового шпата и спекшегося глинозема. В тех случаях, когда невозможно отказаться от прозрачных приборов, применяют приборы из кварца.

Чтобы всегда иметь возможность без больших подготовительных мероприятий приступить к получению фтористых соединений, рекомендуется иметь в запасе нижеперечисленные наиболее необходимые предметы оборудования:

несколько лодочек из никеля, плавикового шпата или спекшегося глинозема;

реакционную трубку из никеля или монель-металла (длиной 30 *см*, диаметром 2,5 *см*) со шлифами на концах;

железную реакционную трубку;

платиновую чашку;

несколько цилиндрических железных сосудов;

3—5 кварцевых ловушек со шлифами;

3 ловушки из иенского стекла со шлифами;

несколько кварцевых осушительных трубок;

несколько кварцевых U-образных трубок;

2 железных холодильника;

железную ловушку для газов;

несколько стальных баллонов емкостью от 0,5 до 5 *л* (для хранения газообразных фтористых соединений).

Для обработки низкокипящих фторидов пригодна вакуумная установка с кварцевым спиральным манометром, изготовленная частично из кварца, а частично из стекла.

Соединения отдельных частей кварцевой установки лучше всего осуществлять при помощи нормальных шлифов (без применения смазки) с уплотнением снаружи пицеином. Металлические шлифы можно также соединять с кварцевыми абсолютно герметично при использовании пицеина, если для лучшего приставания последнего предварительно сильно нагреть поверхности металла. Краны смазывают лишь слегка; в некоторых случаях их заменяют медными мембранными вентилями. Металлические приборы присоединяют друг к другу на винтовой нарезке, фланцах и шлифах. В качестве материала для уплотнения фланцев могут служить свинцово-асбестовые или медные прокладки, а также прокладки из мягкого железа. В качестве вентилей для стальных баллонов и автоклавов хорошо зарекомендовали себя вентили со стальными шпинделями, латунными седлами и свинцово-асбестовым уплотнением.

Посуду из плавикового шпата изготовляют следующим образом. Осажденный CaF_2 замешивают с водой в густую массу. Для придания пластичности к ней добавляют столько соляной кислоты, чтобы кислотность смеси достигала 0,02 н. концентрации. Полученную массу разливают в гипсовые формы. Для лодочек применяют формы, состоящие из двух частей, для трубок — формы из трех частей. Слепки после изъятия их из гипсовых форм, если нужно, обрабатывают шпателем и затем в течение нескольких дней сушат на воздухе. Ввиду того, что после этого они становятся гораздо менее прочными, все дальнейшие работы с ними должны производиться с особенной осторожностью. Обжиг посуды из плавикового шпата проводится приблизительно при 1250° в туннельной печи, служащей для обжига обычной керамики, или в силитовой печи. Изделия, обмазанные двуокисью циркония, помещают в фарфоровую трубку и печь медленно нагревают до 1250°. Во время обжига через трубку пропускают сухой азот для предохранения от паров воды и двуокиси углерода. Полученная таким способом посуда имеет гладкую поверхность и непроницаема. Ее можно дополнительно обработать на влажном наждачном круге. Однако нужно учитывать, что указанные изделия отличаются хрупкостью; поэтому при обращении с ними необходимо соблюдать осторожность. При сушке и обжиге проис-

ходит усадка посуды приблизительно на $^1/_3$, что необходимо учитывать при выборе размеров посуды. Изготовление лодочек обычно удается без особых затруднений, но трубки длиной 15 *см* и внутренним диаметром 1,5 *см* (толщина стенок 2 *мм*) при слишком высокой температуре обжига иногда деформируются [O. Ruff, A. Riebeth, Z. anorg. Chem., 173, 373 (1928); O. Ruff, J. Fischer, ibid., **179**, 166 (1929); O. Ruff, W. Kwasnik, ibid., **209**, 113 (1932)].

При применении кварцевой или стеклянной посуды необходимо всегда учитывать, что препараты окажутся загрязненными фторосиликатами или H_2SiF_6. Газообразные фториды часто в этих условиях содержат SiF_4.

При конденсации газообразных фторидов охлаждением сухим льдом или жидким кислородом они, как и все низкокипящие вещества, легко растворяют значительные количества воздуха. Поэтому необходимо обращать внимание на то, чтобы воздух был снова удален путем многократной перегонки продукта в вакууме. Вследствие наличия растворенного воздуха точка плавления низкокипящих соединений фтора может оказаться заниженной почти на 20°.

Для работы с соединениями фтора лаборатория должна быть оснащена хорошими вытяжными шкафами; в ней должны быть резиновые перчатки, защитные очки, противогазы и паяльные кислородо-водородные горелки для работы с кварцевыми приборами. При работе с низкокипящими фторидами почти всегда необходимы сухой лед и жидкий кислород (или долго хранившийся жидкий воздух). Для подачи первой помощи при несчастных случаях необходимо иметь наготове 10%-ный раствор карбоната аммония, в который можно было бы немедленно погрузить и держать в течение получаса еще до прибытия врачебной помощи пораженные фторидами участки кожи. На эти участки кожи можно также наложить компресс, пропитанный раствором карбоната аммония.

ОДНОФТОРИСТЫЙ ХЛОР (МОНОФТОРИД ХЛОРА)

ClF

$$Cl_2 + F_2 = 2ClF$$

70,92 38,00 108,92

Реакционным сосудом служит вертикально стоящий цилиндр из никеля или монель-металла (см. рис. 98). Через соплообразную трубку поступает хлор, проходящий предварительно через газовый счетчик. Сбоку вводят фтор. Твердые фториды (NiF_2, FeF_3), образующиеся в результате разъедания стенок сосуда, собираются в его нижней части, служащей отделителем, а поэтому закупорки отводящей трубки не происходит. Реакционные газы проходят через горизонтально расположенный железный холодильник, охлаждаемый водопроводной водой, затем через железную ловушку, погруженную в сухой лед (без ацетона!), в которой конденсируются хлор и ClF_3, и, наконец, поступают во вторую железную ловушку (охлаждаемую жидким кислородом), где конденсируется ClF; избыточный же фтор направляется в вытяжной канал.

Печь нагревают до 400° и через сосуд пропускают фтор, пока его не обнаружат на выходе из установки по воспламенению пропитанной маслом тряпочки. После этого начинают пропускать хлор. При нагрузке на электролизер для получения фтора, равной 70 *а*, хлор пропускают со скоростью 9 *л/час*.

В ловушке, охлаждаемой жидким кислородом, собирают ClF, содержащий заметные количества ClF_3 и хлора в растворенном состоянии.

После окончания фторирования ClF отгоняют в стальной баллон (расположение частей установки показано на рис. 99). Дьюаровский сосуд, охлаждающий запасной сосуд с ClF, опускают вниз до тех пор, пока продукт не начнет кипеть. Небольшой погон, состоящий главным образом из фтора, отсасывают водоструйным насосом. Затем открывают вентиль стального баллона и конденсируют ClF с такой скоростью, чтобы давление в установке поддерживалось приблизительно на уровне 760 *мм* рт. ст. Когда в кварцевой ловушке накопится значительное количество конденсата (Cl_2, ClF_3), перегонку заканчивают. Последний погон также отсасывают водоструйным насосом. Выход, считая на введенный в реакцию хлор, в лучшем случае составляет 90%.

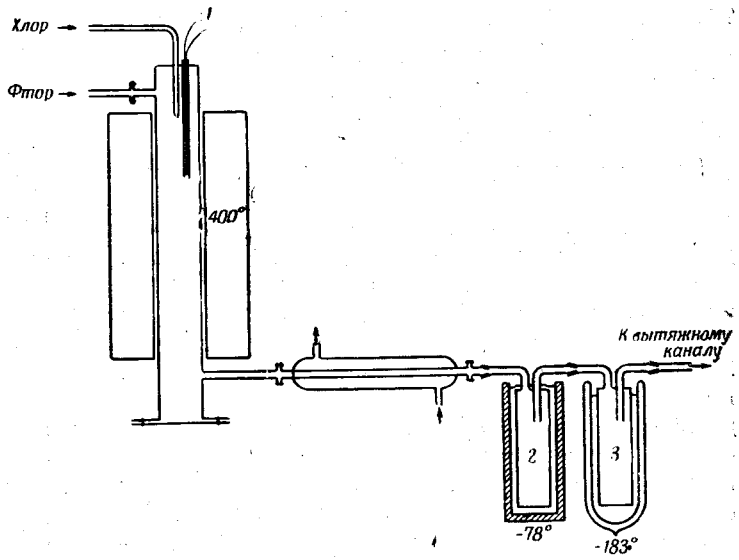
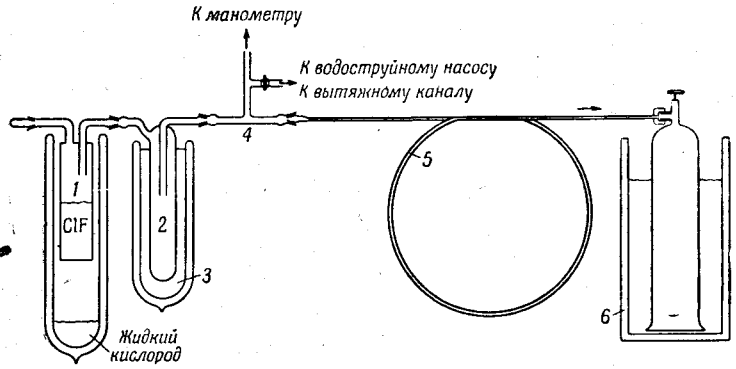


Рис. 98. Получение однофтористого хлора.
1—термопара; *2*, *3*—железные ловушки.

Свойства. Мол. вес 54,46; бесцветный газ; в жидком состоянии чаще всего имеет слабожелтоватую

окраску, в твердом состоянии—белую. Очень реакционноспособное соединение; немедленно разрушает стекло, а в присутствии следов влаги—также и кварц. Органические соединения реагируют с ClF большей частью



Р и с. 99. Перегонка однофтористого хлора.
1—железная ловушка; *2*—кварцевая ловушка; *3*—сухой лед; *4*—кварцевая трубка; *5*—медный капилляр; *6*—металлический сосуд с жидким кислородом.

с выделением пламени. ClF исключительно бурно реагирует с водой. Он сильно поражает бронхи.

Т. пл. — 155,6°; т. кип. —100,1°; критическая температура — 14°; $D_ж^{-108}$ 1,67.

Литература. Ruff O., Ascher E., Laas F., Z. anorg. Chem., **176**, 256 (1928); Kwasnik W., не опубликовано.

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ХЛОР [(ТРИФТОРИД ХЛОРА)

ClF_3

$$Cl_2 + 3F_2 = 2ClF_3$$

70,91 114,00 184,91

Процесс получения ClF_3 осуществляется в такой же установке, в какой получается ClF (см. рис. 98). Необходимо отметить только следующие отличия: 1) вторую железную ловушку, погруженную в жидкий кислород, можно исключить или же ее можно не охлаждать; 2) реакционную печь вместо 400° нагревают до 280°; 3) пропускают более слабый ток хлора. При нагрузке на электролизер 70 *а* хлор подают со скоростью 6,2 *л/час*. Если фтора по отношению к хлору недостаточно, то образуется главным образом ClF. Кроме того, ClF_3 в этом случае сильно загрязнен примесью хлора.

После фторирования жидкий ClF_3, находящийся в охлаждаемой сухим льдом ловушке, переливают в охлаждаемый сухим льдом (без ацетона!) стальной баллон (работают под хорошей тягой в защитных очках и резиновых перчатках!) и затем тотчас же ввинчивают вентиль. После того как температура стального баллона становится равной комнатной температуре, привинчивают железный манометр со вторым вентилем и газ из баллона выпускают, пока не установится давление 1,2 *ати*; при этом ClF, хлор и фтор улетучиваются.

Выход в зависимости от соотношения хлора и фтора составляет 60—85% (остальное всегда ClF).

При работах с ClF_3 следует обращать внимание на то, чтобы вентили были обезжирены. В качестве набивки для шпиндельных вентилей можно применять свинец с асбестом. Уплотняющие кольца должны быть медными. Пролитый по неосторожности жидкий ClF_3 посыпают сухим льдом, который впитывает ClF_3 и разбавляет его настолько, что он уже не может принести большого вреда.

Свойства. Мол. вес 92,46. Бесцветный газ с удушающим запахом, сильно поражает бронхи. Чрезвычайно активное вещество особенно в жидком состоянии. Быстро разрушает стекло, а в присутствии следов влаги—также и кварц. Органические вещества в большинстве случаев реагируют с ним с выделением пламени. Взаимодействие с водой сопровождается взрывом.

Т. пл. —83°; т. кип. 11,3°. $D_ж^{-75}$ 2,026.

Литература. Ruff O., Krug H., Z. anorg. Chem., **190**, 270 (1930); Kwasnik W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **23**, 168.

ТРЕХФТОРИСТЫЙ БРОМ (ТРИФТОРИД БРОМА)

BrF_3

$$Br_2 + 3F_2 = 2BrF_3$$

159,83 114,00 273,83

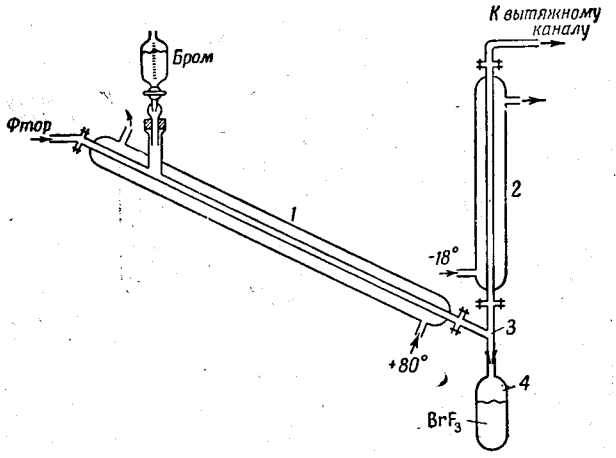
Принцип получения BrF_3 основан на фторировании брома при 80°. При этой температуре образуются заметные количества BrF_5, который затем быстро и количественно взаимодействует с избытком брома по уравнению

$$3BrF_5 + Br_2 = 5BrF_3.$$

Реакцию осуществляют в наклонно расположенном железном холодильнике (рис. 100). От холодильника отходит железная трубка, в которую вставлена капельная воронка. Снизу к реакционной трубке присоединен тройник лучше всего из монель-металла. Тройник вверху соединяется с железным обратным холодильником, а внизу имеет шлиф, к которому можно присоединять приемник из кварца.

Через установку пропускают фтор, причем в наклонном холодильнике циркулирует теплая вода (80°), а в вертикальном холодильнике—охлаждающий рассол (около —18°). Затем из капельной воронки впускают по каплям бром с такой скоростью, чтобы в приемник стекал почти бесцветный BrF_3. Обратный холодильник препятствует увлечению BrF_3 или BrF_5 током фтора.

По окончании фторирования приемник в течение короткого времени нагревают до 100°, чтобы отогнать растворенный в нем BrF_5. После охлаждения BrF_3 переливают в железный сосуд. Выход, считая на бром, количественный, а считая на фтор 90%. Чистота 98%. Остальное составляет BrF_5.



Р и с. 100. Получение трехфтористого брома.
1—железный холодильник; *2*—железный обратный холодильник; *3*—тройник из монель-металла; *4*—кварцевый приемник.

Свойства. Мол. вес 136,91. Бесцветная жидкость. Очень реакционноспособен, дымит на воздухе, сильно разъедает кожу.

Т. пл. 8,8°; т. кип. 127°. $D_ж$ 2,84. Кристаллизуется в длинных призмах.

Литература. K w a s n i k W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **23**, 168.

ПЯТИФТОРИСТЫЙ БРОМ (ПЕНТАФТОРИД БРОМА)

BrF_5

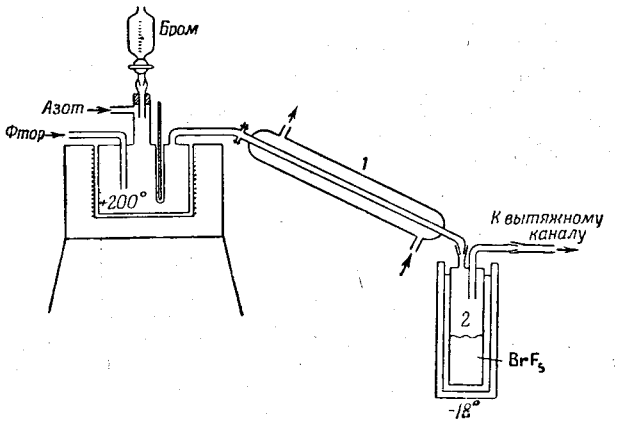
$$Br_2 + 5F_2 = 2BrF_5$$

159,83 190,00 349,83

В тигельную печь, нагретую до 200°, вставляют железный реакционный сосуд (рис. 101). Кроме подводящей фтор трубки и трубки, отводящей BrF_5, сосуд снабжен гильзой для термометра и Т-образной большого диаметра трубкой в середине. В последней укреплена капельная воронка, а сбоку присоединена трубка, через которую можно впускать азот (ток азота служит только для защиты капельной воронки от действия фтора). Реакционные газы конденсируются в железном холодильнике. Жидкий BrF_5 собирается в железной ловушке, охлаждаемой смесью льда с поваренной солью.

Сейчас же после заполнения установки фтором в реакционный сосуд начинают впускать по каплям бром. При нагрузке на электролизер 150 *а* следует впускать приблизительно 1 каплю брома в секунду. Необходимо следить за тем, чтобы фтор все время был в избытке. Сырой продукт содержит 95% BrF_5 и 5% BrF_3. После окончания фторирования продукт перегоняют из железного сосуда в токе фтора. При этом холодильник и приемник охлаждают смесью льда с поваренной солью приблизительно до —18°. Выход 87%, считая на бром.

BrF_5 сохраняют в железных сосудах или, еще лучше, в сосудах из монель-металла.



Р и с. 101. Получение пятифтористого брома.
1—железный холодильник; *2*—железная ловушка.

Свойства. Мол. вес 174,91. Бесцветная, сильно дымящая на воздухе жидкость. До 460° термически вполне устойчива.

Т. пл.—61,3°, т. кип. 40,5°. $D^0_ж$ 2,57. Весьма реакционноспособное вещество, реагирует почти со всеми элементами с появлением пламени; с водой взаимодействует почти со взрывом. Сухое стекло при обыкновенной температуре разъедает медленно. На кварцевое стекло почти не действует. Ртуть при взаимодействии с BrF_5 покрывается налетом.

Литература. R u f f O., M e n z e l W., Z. anorg. Chem., 202, 49 (1931); K w a s n i k W. (не опубликовано).

ПЯТИФТОРИСТЫЙ ИОД (ПЕНТАФТОРИД ИОДА)

JF_5

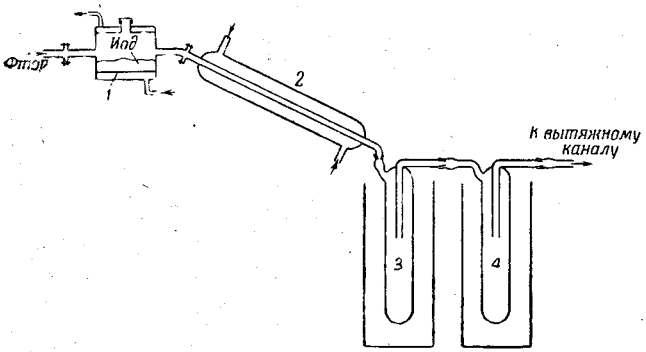
$$2J + 5F_2 = 2JF_5$$

253,82 190,00 443,82

В качестве реакционного сосуда пользуются железным барабаном с охлаждающей рубашкой (рис. 102). К нему присоединяют нисходящий железный холодильник, за которым следуют две кварцевые ловушки.

В реакционный сосуд загружают иод и пропускают фтор, который по возможности не должен содержать HF. Теплоту реакции отводят

путем охлаждения, что обеспечивает невозможность перехода находящегося в реакционном сосуде JF_5 в JF_7. Когда на выходе из установки появляется фтор, реакцию можно считать законченной. Охлаждение реакционного сосуда прекращают, сосуд нагревают снаружи пламенем газовой горелки, в результате чего рубашка, служившая во время реакции для охлаждения, начинает уже действовать в качестве водяной бани; образовавшийся JF_5 перегоняют в токе фтора. Если фтор получают электролизом при



Р и с. 102. Получение пятифтористого иода.
1—железный барабан; *2*—железный холодильник; *3, 4*—кварцевые ловушки, охлаждаемые льдом.

нагрузке на электролизер 80 *а*, то для перевеления 250 *г* иода в JF_5 и для перегонки полученного продукта приходится затрачивать 10 час. Выход, считая на введенный в реакцию иод, 90%.

JF_5 сохраняют в железных сосудах. Это соединение широко применяется для фторирования органических веществ.

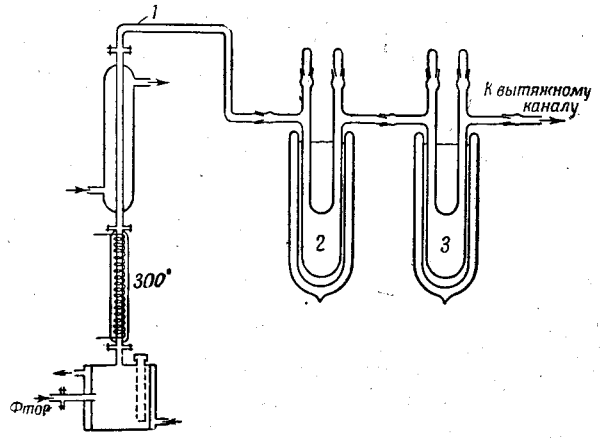
Свойства. Мол. вес 221,92. Бесцветная жидкость; дымит на воздухе, бурно реагирует с водой. Т. пл. 9,6°; т. кип. 98°. $D^{15}_{ж}$ 3,231; $D^{0}_{тв}$ 3,75.

Литература. Moissan F., Bull. Soc. chim. France, [3] 29, 6 (1903); Kwasnik W., не опубликовано.

СЕМИФТОРИСТЫЙ ИОД (ГЕПТАФТОРИД ИОДА) JF_7

$$J_2 + 7F_2 = 2JF_7$$
$$253{,}82 \quad 266{,}00 \quad 519{,}82$$

Реакционным сосудом служит железный цилиндр, окруженный охлаждающей рубашкой (рис. 103). Отверстие для наполнения снабжено ситом, в которое загружают иод. К выходному патрубку присоединена насадка высотой около 30 *см*, к которой, в свою очередь, на болтах присоединен железный холодильник. От холодильника железная трубка ведет к кварцевым конденсационным ловушкам U-образной формы; сверху их закрывают кварцевыми пришлифованными пробками, которые свободно вставляются в трубки. Первая U-образная трубка предназначена для сбора JF_7, а вторая—для задерживания влаги из воздуха. Обе кварцевые ловушки охлаждаются жидким кислородом.



Р и с. 103. Получение семифтористого иода.
1—железная трубка; *2, 3*—кварцевые ловушки, охлаждаемые жидким кислородом.

Иод помещают в цилиндрическое сито реакционного сосуда и в установку пропускают фтор, из которого предварительно следует удалить примесь HF. Лучше всего это достигается пропусканием газа через охлаждаемый сухим льдом железный змеевик или пропусканием его над свежеобезвоженным фтористым калием. В первой стадии иод «сгорает» в реакционном сосуде до JF_5.

Во время реакции через охладающую рубашку сосуда пропускают сильную струю холодной воды. Когда на выходе из установки появляется фтор, охлаждение реакционного сосуда прекращают и рубашку нагревают снаружи газовой горелкой; рубашка при этом играет роль водяной бани. Насадку над реакционным сосудом нагревают при помощи электрического элемента приблизительно до 300°. JF_5 в токе фтора превращается в JF_7 и поступает через железный холодильник в кварцевую ловушку. Для задержки непрореагировавшего JF_5 железный холодильник необходимо хорошо охлаждать. В этой стадии реакции фтор должен находиться в избытке.

Конденсирующийся в коленах первой U-образной трубки твердый продукт время от времени расплавляют и дают ему стекать вниз или, лучше всего, проталкивают вниз желез-

ной проволокой. Для этой цели на несколько секунд открывают пришлифованные пробки.

Для очистки JF_7 отгоняют из кварцевых ловушек, нагревая их при атмосферном давлении до 40°, и продукт конденсируют при —183° в кварцевых ловушках. Незначительный остаток состоит из JF_5, который снова переводят в реакционный сосуд. Затем JF_7 перегоняют в стальной баллон. Когда после заполнения в нем снова устанавливается комнатная температура, осторожно открывают вентиль и выпускают газ (улетучивается SiF_4) до тех пор, пока смоченный спиртом кусок ваты не воспламенится под действием начинающего испаряться JF_7. Выход 83%, считая на взятый в реакцию иод.

В результате действия фторидов иода пришлифованные соединения легко «заедает». Поэтому время от времени их следует поворачивать. Шлифы нельзя смазывать, а также уплотнять пицеином; их можно только свободно вставлять друг в друга.

Свойства. Мол. вес 259,84. JF_7 представляет собой бесцветное вещество; в твердом состоянии — рыхлый порошок или мелкие кристаллы.

Т. пл. 5,5°; т. возг. -4,5°. $D^6_ж$ 2,8.

Очень реакционноспособное вещество. По свойствам напоминает ClF_3, однако является значительно менее активным. Газообразный JF_7 растворяется в воде без шипения. Едкий натр поглощает его с выделением большого количества тепла. Серная кислота вспенивается при пропускании через нее JF_7. Стекло и кварц им разрушаются. JF_7 имеет затхлый кислый запах.

Литература. Ruff O., Keim R., Z. anorg. Chem., **193**, 176 (1930); Kwasnik W., до настоящего времени не опубликовано.

ДИОКСИДИФТОРИД

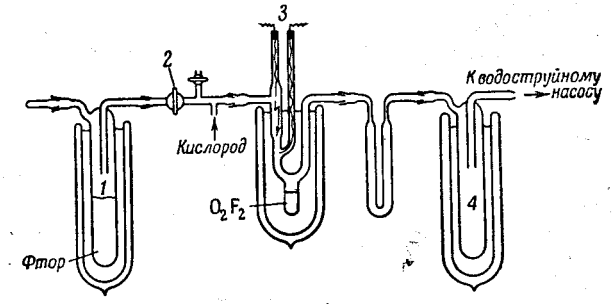
O_2F_2

$$O_2 + F_2 = O_2F_2$$

36,0 38,0 74,0

Исходные газы пропускают через охлаждаемую жидким кислородом электрическую разрядную трубку и образующийся при этом неустойчивый O_2F_2 вымораживают в охлаждаемой ловушке.

Фтор сохраняют в кварцевой ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и по мере надобности подают в установку через медный мембранный вентиль. Стальной же баллон с фтором (если он имеется) можно непосредственно присоединять к установке. Кислород поступает из стального баллона, присоединенного при помощи железного или медного капилляра. Реакция осуществляется в стеклянном приборе, погруженном в сосуд Дьюара с жидким кислородом (рис. 104); через прибор проходит тихий электрический разряд. Электродами служат медные проволоки, герметически вмазанные при помощи пицеина в стеклянные трубки малого диаметра, выступающие кверху приблизительно на 10 *см*. Для получения газового разряда применяется большая катушка Румкорфа с прерывателем Венельта или трансформатор (50 периодов), который во вторичной обмотке дает напряжение приблизительно 5000 *в* при токе 0,05 *а*. К разрядной трубке присоединена кварцевая U-образная трубка с коленами большого диаметра. Эта последняя после окончания реакции служит приемником при перегонке и сосудом для хранения препарата. К ней для предохранения от проникновения влаги из воздуха присоединяют охлаждаемую до —183° кварцевую ловушку. Для создания вакуума лучше всего пользоваться металлическим водоструйным насосом. Манометр не является необходимым, так как по форме газового разряда можно сделать достаточно точное заключение относительно высоты вакуума. Лучше всего работать при остаточном давлении 10—20 *мм* рт. ст. В этих пределах давления разряд приобретает кистеобразную форму.



Р и с. 104. Получение диоксидифторида.

1—кварцевая ловушка с фтором, охлаждаемая жидким азотом; *2*—мембранный вентиль; *3*—стеклянный прибор, погруженный в жидкий кислород; *4*—кварцевая ловушка.

Сосуды Дьюара подводят под соответствующие части установки, пускают водоструйный насос и включают электрический разряд. Затем для подачи фтора в установку осторожно открывают мембранный вентиль. Вслед за этим вводят кислород, который всегда следует подавать в недостаточном для реакции количестве, так как в противном случае в разрядном приборе вымораживается озон (сине-фиолетового цвета). O_2F_2 выделяется на стенках разрядной трубки в виде красно-бурого твердого вещества. Время от времени разряд на несколько минут выключают, а сосуд Дьюара опускают вниз. При этом O_2F_2 расплавляется и стекает в находящийся внизу отросток, имеющий форму ампулы. В случаях, когда образуется тверд-

дый озон, расплавлять продукт необходимо осторожно, потому что при этом иногда происходят взрывы.

Когда в нижней части разрядной трубки накапливается достаточное количество O_2F_2, искровой разряд выключают, подачу кислорода и фтора прекращают, U-образную трубку, содержащую O_2F_2, охлаждают жидким кислородом, а сосуд Дьюара удаляют из-под разрядного прибора. При этом O_2F_2 перегоняется (около 15 *мм* рт. ст.) с частичным разложением. Необходимо следить за тем, чтобы при перегонке O_2F_2 температура выше —60° поднималась лишь в течение самого короткого времени, чем можно в значительной степени предотвратить разложение. Перегонку O_2F_2 в целях его очистки по этому способу можно производить многократно. В первом погоне удаляются главным образом озон и SiF_4. Поскольку перегонка всегда протекает с образованием кислорода и фтора, водоструйный насос должен непрерывно работать. По тем же причинам перегонка O_2F_2 в ампулы связана со значительными трудностями.

По окончании перегонки оба колена U-образной трубки с продуктом запаивают на участках малого диаметра. O_2F_2 можно сохранять только в сосуде, погруженном в жидкий кислород или в крайнем случае в сухой лед.

Свойства. Газообразный O_2F_2 имеет бурую окраску; в жидком состоянии он окрашен в вишнево-красный, в твердом состоянии—в оранжевый цвет.

Т. пл.—163,5°; т. кип.—57°. $D_{ж}^{-57}$ 1,45; $D_{тв}^{-165}$ 1,912.

Литература. Ruff O., Menzel W., Z. anorg. Chem., 211, 204 (1933); Ruff O., Menzel W., ibid., 217, 85 (1934).

ДВУФТОРИСТЫЙ КИСЛОРОД

OF_2

$$2F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O$$

76,0 80,0 54,0 83,99 18,01

При помощи платиновой трубки внутренним диаметром около 2 *мм* через 2%-ный раствор NaOH, находящийся в стеклянном реакционном сосуде, пропускают по пузырькам ток фтора со скоростью 3 *л/час*. Раствор едкого натра вливают в реакционный сосуд со скоростью 1 *л/час* из стоящего выше запасного сосуда. Платиновую трубку погружают в раствор щелочи приблизительно на глубину 2 *см* (рис. 105).

Отходящую смесь газов пропускают через промывную склянку со змеевиком, наполненную водой для поглощения непрореагировавшего фтора. После этого OF_2 конденсируют в двух стеклянных ловушках, охлаждаемых жидким кислородом.

По окончании реакции обменного разложения сконденсировавшийся в ловушках сырой продукт отгоняют при —183° водоструйным насосом до достижения давления 20 *мм* рт. ст., при этом большая часть кислорода, растворенного в жидком OF_2, улетучивается. Чтобы

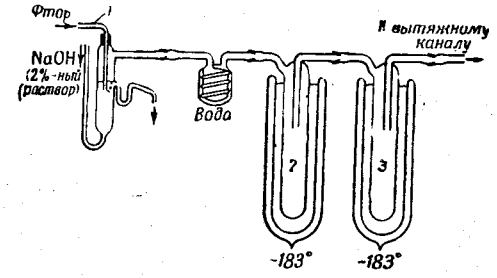


Рис. 105. Получение двуфтористого кислорода.

1—платиновая трубка; *2,3*—стеклянные ловушки.

избежать утечки OF_2 в воздух, перед водоструйным насосом включают промывную склянку с раствором KJ. После этого OF_2 подвергают фракционированной перегонке, причем в первом погоне отходит кислород. Уже в результате однократной перегонки получают 98,5%-ный продукт. Выход по фтору составляет 45%.

OF_2 сохраняют в стеклянных колбах или в стальных баллонах.

Свойства. OF_2 представляет собой бесцветный газ. В жидком состоянии он окрашен в желтый цвет с буроватым оттенком.

Т. пл. —223,8°; т. кип. —144,8°. $D_{ж}^{-223,8}$ 1,9 $D_{тв}^{-145,3}$ 1,521. Критическая температура—58,0°; критическое давление 48,0 *атм*. Критический объем 97,6 *мл/моль*. Теплота образования —11 *ккал*. Растворимость газообразного OF_2 при 0° 6,8 *мл* в 100 *мл* воды.

OF_2 имеет своеобразный запах. Вдыхание его вызывает сильное поражение дыхательных органов, которое часто проявляется лишь через несколько часов и продолжается часами. Стекло OF_2 не разрушает. С холодной водой почти не реагирует. Взаимодействует ртутью. Устойчив к свету, нагреванию и электрическим разрядам. По сравнению с Cl_2O вопреки ожиданию проявляет значительно меньшую химическую активность. Как и все низкокипящие фториды, OF_2 растворяет в жидком состоянии значительные количества воздуха.

Литература. Lebeau P., Damiens A. C. R., 188, 1253 (1928); Ruff O., Menzel W. Z. anorg. Chem., **190**, 257 (1930).

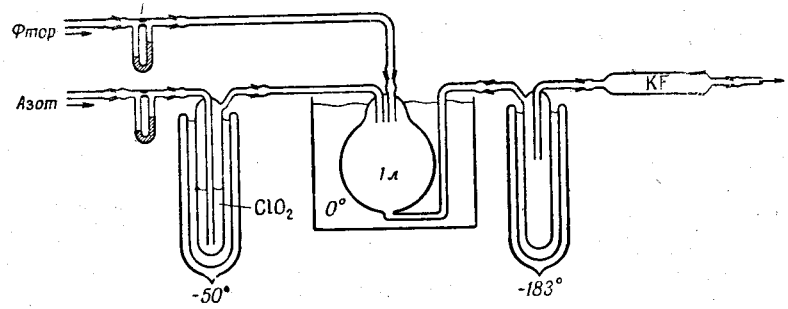
ДИОКСИФТОРИД ХЛОРА

ClO_2F

$$2ClO_2 + F_2 = 2ClO_2F$$

134,92 38,00 172,92

Необходимая для проведения этого синтеза цельнокварцевая установка изображена на рис. 106 (только капилляр реометра для измерения скорости подачи фтора изготовлен из платины). Шлифы установки соединяют без смазки и только снаружи уплотняют пицеином. В кварцевую колбу при 0° пропускают ток азота, насыщенного при —50° двуокисью хлора, и ток фтора. Парциальное давление последнего должно быть равно приблизительно 50 *мм* рт. ст., а парциальное давление ClO_2—25 *мм* рт. ст. Газовая смесь в кварцевой колбе должна находиться приблизительно 2—3 мин. При этих условиях ClO_2 реагирует со фтором без взрыва. Образующийся ClO_2F конденсируется в кварцевой ловушке, охлаждаемой жидким кислородом. Очистка производится путем перегонки в вакууме.



Р и с. 106. Получение диоксифторида хлора.
1—платиновый капилляр.

Свойства. Мол. вес 86,46. Бесцветное соединение, очень чувствительное к влаге. Во влажном воздухе тотчас же образует туман.

Т. пл. —115°; т. кип. —6°.

ClO_2F термически гораздо устойчивее, чем ClO_2.

Литература. Schmitz H., Schumacher H. J., Z. anorg. Chem., 249, 242 (1942).

ТЕТРАОКСИФТОРИД ХЛОРА

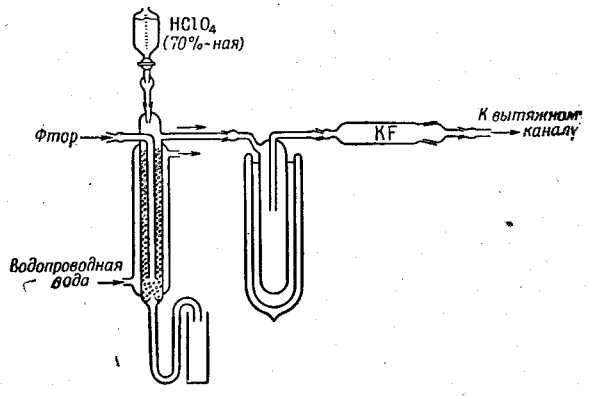
ClO_4F

$$HClO_4 + F_2 = ClO_4F + HF$$

100,47 38,00 118,46 20,01

Установку (рис. 107) целесообразно изготовлять из кварца. Она состоит из цилиндрической реакционной трубки высотой около 50 *см*, заполненной кварцевыми кольцами Рашига. Трубка окружена охлаждающей рубашкой, питаемой водопроводной водой. Фтор поступает через кварцевую трубку, доходящую почти до дна сосуда. Через присоединенную сверху капельную воронку добавляют 70%-ную $HClO_4$. Жидкость стекает через сифон, а газообразные продукты реакции отходят из верхней части реакционной трубки в кварцевую ловушку, погруженную в жидкий кислород. На выходе из установки присоединяют осушительную трубку с обезвоженным фтористым калием.

Хлорную кислоту подают в установку по каплям со скоростью 1 капли в секунду до тех пор, пока жидкость не заполнит сифон. После этого начинают пропускать фтор со скоростью 2,5 *л/час*. В конденсационной ловушке наряду с хлором, OF_2 и SiF_4 на стенках сосуда собирается также и ClO_4F в виде твердого конденсата. В связи с большой опасностью взрыва никогда не следует за один раз получать более 4 *г* ClO_4F. Продукт очищают путем фракционированной перегонки в вакууме. ClO_4F сохраняют в кварцевых



Р и с. 107. Получение тетраоксифторида хлора.

ампулах, охлаждаемых жидким кислородом. При плавлении и затвердевании ClO_4F часто происходят взрывы. Выход около 60%.

Наибольший выход (выше 90%) можно получить, применяя в качестве материала для реакционного сосуда платину. В крайнем случае установку можно изготовить и из стекла; однако ClO_4F получается сильно загрязненным и с низким выходом. Если материалом для установки служит уголь, то выход ClO_4F равен нулю, так как при соприкосновении с углем происходит каталитическое разложение продукта.

Свойства. Бесцветный легко взрывающийся газ; взрывается часто уже при плавлении или конденсации. Газообразный ClO_4F взрывается подобно NO_3F уже при соприкосновении с пылью, жиром, резиной и 2 н. раствором KJ. В открытой пробирке газообразный

ClO_4F взрывается при соприкосновении с пламенем или от электрической искры. Он отличается резким кислым запахом, раздражает гортань и легкие и вызывает долго не излечивающуюся одышку.

Т. пл. —167,3°; т. кип. —15,9°.

Литература. Rohrback G. H., Cady G. H., J. Am. Chem. Soc., 69, 677 (1948).

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТАЯ СЕРА (ТЕТРАФТОРИД СЕРЫ)

SF_4

$$4CoF_3+S=SF_4+4CoF_2$$

463,76 32,07 108,07 387,76

В кварцевую колбу вносят 17 *г* серы, покрывают последнюю слоем сухого, истертого в порошок плавикового шпата (40 *г*, диаметр зерен 0,025—0,05 *мм*) и сверху насыпают слой 270 *г* CoF_3. К колбе присоединяют при помощи короткой гибкой трубки газовую ловушку, погруженную в жидкий кислород. К этой ловушке, в свою очередь, присоединяют вакуумную линию. После этого из установки откачивают воздух и встряхивают кварцевую колбу таким образом, чтобы оба исходных вещества хорошо перемешались с порошкообразным плавиковым шпатом. Уже во время смешения начинается реакция с выделением газа. Нагревая реакционную колбу на масляной бане, температуру постепенно повышают до 130° и поддерживают ее в течение 2 час. на этом уровне. В процессе получения препарата в ловушке конденсируется бесцветный продукт. Этот продукт подвергают фракционированной перегонке (применяя в качестве нулевого инструмента манометр с кварцевой спиралью). Первый погон состоит из SF_6 (до 6% общего количества). Главная фракция состоит из SF_4 и содержит еще незначительные количества низших фторидов серы (SF_2, S_2F_2). Чтобы получить SF_4 в совершенно чистом виде, его встряхивают в платиновом (но не кварцевом) сосуде со ртутью, в результате чего удаляются низшие фториды серы. Испытание на чистоту производится определением молекулярного веса по методу измерения упругости пара. Для суждения о степени чистоты точка кипения не имеет существенного значения.

SF_4 сохраняют в запаянных кварцевых ампулах.

Свойства. Бесцветный газ, термически устойчивый до 600°. Энергично взаимодействует с водой. При действии концентрированной H_2SO_4 происходит разложение газообразного SF_4, сопровождающееся саморазогреванием. SF_4 разъедает стекло, но не реагирует с кварцем и ртутью.

Т. пл. —125,0°; т. кип. —40,0°. $D_{ж}^{-78}$ 1,95; $D^{-183}_{тв}$ 2,349. SF_4 легко растворяется в бензоле.

Литература. Luchsinger W., диссертация, T. H. Breslau, 1936, S. 23.

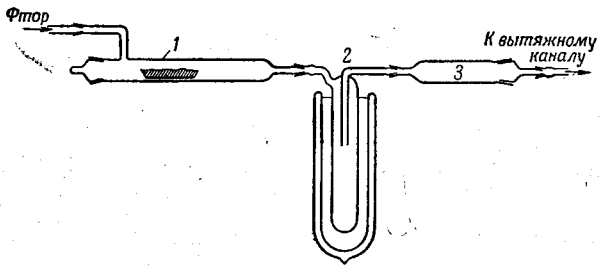
ШЕСТИФТОРИСТАЯ СЕРА (ГЕКСАФТОРИД СЕРЫ)

SF_6

I. $$S+3F_2=SF_6$$

32,06 114,00 146,06

Реакционным сосудом служит никелевая трубка длиной около 300 *мм* и диаметром 25 *мм* (рис. 108), в которую помещают никелевую лодочку с серой. Шлифы реакционной трубки и кварцевой ловушки при их соединении лучше просто плотно вставить один в другой,



Р и с. 108. Получение шестифтористой серы.
1—никелевая трубка; *2*—кварцевая ловушка; *3*—железная трубка с фтористым калием.

ничем не смазывая и не уплотняя снаружи пицеином. Железная осушительная трубка со свежеобезвоженным фтористым калием в конце установки служит для предохранения от доступа влаги из воздуха. Кварцевая ловушка охлаждается жидким кислородом.

Такая схема установки пригодна для проведения большинства реакций фторирования, при которых из твердого исходного вещества образуется газообразный фторид (SeF_6, TeF_6, AsF_5, CF_4, GeF_4, MoF_6, WF_6). В случае получения SF_6 установка может быть изготовлена полностью из стекла.

В токе фтора сера «сгорает» голубоватым пламенем. Собранный в конденсационной ловушке продукт пропускают в дальнейшем через промывалки (с пористыми пластинками), содержащие 10%-ный раствор едкого кали (но не едкого натра), для удаления загрязняющих примесей (HF, SF_2, SF_4, SOF_2). В заключение продукт высушивается в трубке с фосфорным ангидридом. Выход 87%.

II. $$SO_2+3F_2=SF_6+O_2$$

64,06 114,00 146,06 32,00

В установке, описанной при изложении синтеза COF_2 (стр. 121), SO_2 «сжигают» в избытке фтора до SF_6. Температуру следует поддерживать по возможности около 650°. Накопив-

шийся в конденсационной ловушке сырой SF_6 содержит в качестве примеси главным образом SO_2F_2. Полученный продукт пропускают через несколько промывных склянок (с пористыми стеклянными пластинками), содержащих воду и горячий 10%-ный раствор едкого кали, и высушивают над фосфорным ангидридом. Выход 70%, считая на SO_2.

SF_6 можно сохранять в газометре над водой, в стеклянной колбе с краном или в компримированном состоянии в стальных баллонах.

Свойства. Бесцветное соединение, термически и химически очень стойкое, без запаха.

Т. пл. —50,8° (под давлением); т. возг. —63,8°; критическая температура + 54°. $D_{ж}^{-50,8}$ 1,88.

В воде SF_6 растворим очень плохо; немного растворим в спирте.

Литература. I. Klemm W., Henkel P., Z anorg. Chem., **207**, 73 (1932).

II. Герм. пат. заявка I 72173, IV b/12i, 4.5. 1942; Kwasnik W., до настоящего времени не опубликовано.

ФТОРИСТЫЙ ТИОНИЛ (ТИОНИЛФТОРИД) SOF_2

$$SOCl_2 + 2HF = SOF_2 + 2HCl$$

118,97 40,02 86,06 72,93

Реакцию проводят в железном сосуде (рис. 109) с подводящей трубкой. За ним следует второй такой же сосуд, предназначенный для улавливания непрореагировавшего HF. К последнему присоединена стеклянная газовая ловушка, погруженная в жидкий кислород или смесь ацетона с сухим льдом. Для предохранения от доступа влаги из воздуха в конце установки присоединена трубка, наполненная фтористым калием.

В реакционный сосуд помещают 500 *г* $SOCl_2$ и 50 *г* $SbCl_5$ (в качестве катализатора) и затем через газоподводящую трубку начинают пропускать безводный газообразный HF; последний хорошо абсорбируется, причем из сосуда выходит смесь SOF_2 и HCl, улавливаемая в конденсационной ловушке. Реакция сопровождается сильным охлаждением, а поэтому реакционный сосуд постепенно покрывается снаружи льдом. После израсходования всего $SOCl_2$ в сосуд можно ввести новые количества исходных веществ, но уже без $SbCl_5$.

Отделение SOF_2 от HCl можно осуществить либо перегонкой, либо быстрым пропусканием газовой смеси через ледяную воду, в которой HCl полностью поглощается, а SOF_2 почти не разлагается. Затем газ высушивают, пропуская через концентрированную серную кислоту или над фосфорным ангидридом.

SOF_2 сохраняют в компримированном виде в стальных баллонах.

Свойства. Бесцветный газ; термически стоек при нагревании до температуры красного каления. Железо, никель, кобальт, ртуть, кремний, марганец, бор, магний, алюминий и цинк при нагревании до 125° с SOF_2 не взаимодействуют. Стекло он не разъедает.

SOF_2 обладает удушливым запахом. Под влиянием ледяной воды он лишь медленно подвергается гидролизу.

Т. пл. —110,5°; т. кип. —43,7°. Критическая температура +88°. $D_{ж}^{-100}$ 1,780; $D_{тв}^{-183}$ 2,095.

Литература. Герм. пат. заявка I 53743, IV b/12i; Söll J., Kwasnik W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **23**, 192; Booth H. S., Merciola F. C., J. Am. Chem. Soc., **62**, 640 (1940).

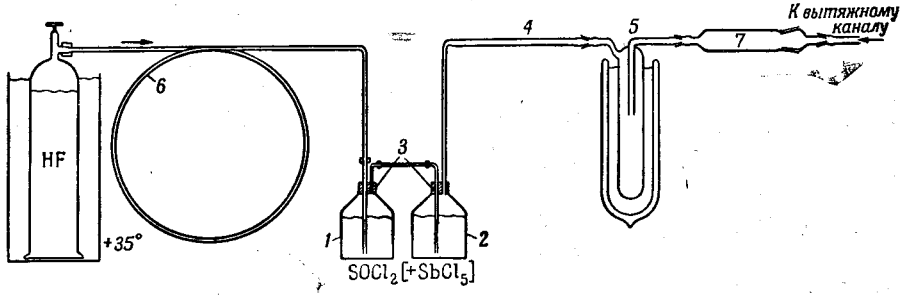


Рис. 109. Получение фтористого тионила.

1, *2*—железные сосуды; *3*—резиновые пробки; *4*—стеклянная трубка; *5*—стеклянная ловушка, погруженная в жидкий кислород или смесь ацетона с сухим льдом; *6*—железный или медный капилляр; *7*—трубка с фтористым калием.

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ ТИОНИЛ (ТИОНИЛТЕТРАФТОРИД) SOF_4

$$SOF_2 + F_2 = SOF_4$$

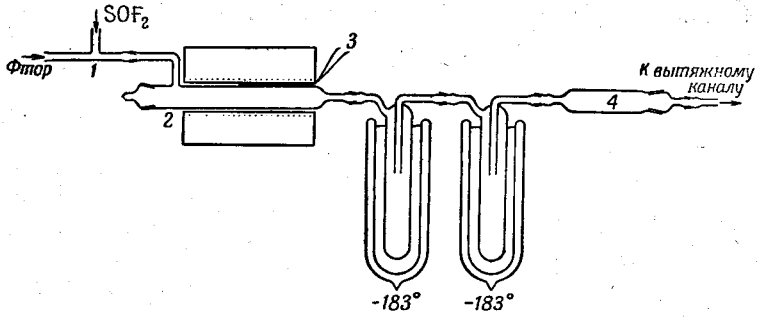
86,06 38,00 124,06

Установка (рис. 110) состоит из Т-образной никелевой трубки, в которую одновременно пропускают оба газа. Т-образная трубка присоединена к никелевой трубке большего диаметра, которую нагревают в электрической

печи. Газообразные продукты реакции проходят через две кварцевые газовые ловушки, в которых при температуре —183° SOF_4 вымораживается. К концу установки присоединена осушительная трубка со свежесбезвоженным фтористым калием для защиты от доступа влаги из воздуха.

Такой установкой можно пользоваться для проведения большинства реакций фторирования, при которых во взаимодействие вступают два газообразных вещества ($NO+F_2$; NO_2+F_2; $CrO_2Cl_2+F_2$; PF_3+Cl_2).

В реакционную трубку вводят скрученную платиновую сетку и печь нагревают до 150°.



Р и с. 110. Получение четырехфтористого тионила.
1—никелевый тройник; *2*—никелевая трубка; *3*—термопара; *4*—трубка с фтористым калием.

В случае отсутствия такой сетки, действующей как контактный катализатор, можно обойтись и без нее, но в этом случае необходимо в печи поддерживать температуру 300°. В случае необходимости можно пользоваться кварцевой реакционной трубкой, однако никелевой, безусловно, следует отдать предпочтение. Оба газа—фтор и SOF_2—следует вводить одновременно в соотношении 1,1 : 1. SOF_4 конденсируется в ловушках в виде белого твердого вещества. После окончания реакции SOF_4 очищают фракционированной перегонкой в кварцевой установке.

Продукт сохраняют в стальных баллонах в компримированном состоянии или в стеклянных ампулах, охлаждаемых сухим льдом или жидким кислородом.

Свойства. Бесцветный газ; взаимодействует с водой с сильным разогреванием, образуя SO_2F_2. Раствор едкого натра поглощает SOF_4 полностью. На стекло чистый SOF_4 не действует. Газ обладает удушливым запахом.

Т. пл. —107°; т. кип. —48,5°. $D_{ж}^{-2}$ 1,946; $D_{тв}^{-183}$ 2,55.

Литература. Ruff O., Jonas H., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **23**, 192; герм. пат. заявка R 100449.

ФТОРИСТЫЙ СУЛЬФУРИЛ
SO_2F_2

$$BaCl_2+2HSO_3F=Ba(SO_3F)_2+2HCl$$
208,27 200,15 335,48 72,94

$$Ba(SO_3F)_2=SO_2F_2+BaSO_4$$
335,48 102,06 233,42

Хлористый барий обезвоживают нагреванием до 200° и затем истирают в порошок.

В железный сосуд емкостью около 500 *мл* с навинчивающейся крышкой и газоотводной трубкой помещают 100 *г* HSO_3F и затем порциями при охлаждении льдом вводят 100 *г* $BaCl_2$. Реакция протекает очень интенсивно с выделением HCl. После добавления всего $BaCl_2$ на сосуд навинчивают крышку и нагревают его при 100°, пока не прекратится выделение HCl. Затем железный сосуд соединяют с водоструйным насосом и снова нагревают при 120—150° в течение нескольких часов с целью удаления в вакууме избыточного HSO_3F и остатков HCl.

После этого к газоотводной трубке присоединяют стеклянную газовую ловушку, погруженную в жидкий кислород, и железный сосуд снова нагревают. При 400° начинается разложение фторсульфоната бария; при 450—500° оно протекает интенсивно. Собравшийся в ловушке конденсат пропускают через промывную склянку с теплым раствором перманганата калия (для удаления SO_2) и через вторую промывную склянку с концентрированной серной кислотой; далее его пропускают через осушительную трубку с фосфорным ангидридом и снова конденсируют в ловушке при —183°. Наконец продукт перегоняют, причем первый и последний погон отбрасывают. Выход 60%, считая на введенный в реакцию $BaCl_2$.

SO_2F_2 сохраняют в газометре над концентрированной серной кислотой или в компримированном состоянии в стальных баллонах.

Свойства. Газ без цвета и запаха; термически стоек до 400°; химически весьма мало активен, водой не гидролизуется; сравнительно быстро растворяется в щелочах с полным гидролитическим разложением.

Т. пл. —121,4°, т. кип. —49,7°.

Растворимость газообразного SO_2F_2 при 16,5° (в миллилитрах на 100 *мл* растворителя) в воде 4—5; в спирте 24—27; в толуоле 210—220; в четыреххлористом углероде 136—138. $D_{ж}$ около 1,7.

Литература. Trautz M., Ehrmann K., J. prakt. Chem. (N. F.), **142**, 91 (1935).

ТИОНИЛХЛОРФТОРИД

[SOClF

$$4SOCl_2+JF_5=3SOClF+SOF_2+JCl_3+Cl_2$$

475,90 221,91 307,56 86,06 233,28 70,91

В кварцевую колбу с кварцевым обратным холодильником и капельной воронкой помещают 60 *г* $SOCl_2$. Из капельной воронки медленно приливают 45 *г* JF_5. При этом смесь саморазогревается и окрашивается в темный цвет. Выводимые через обратный холодильник газы конденсируются в ловушке, охлаждаемой жидким кислородом. К концу установки присоединена осушительная трубка с обезвоженным фтористым калием.

Сконденсировавшийся в ловушке продукт, окрашенный увлеченным JCl_3 в зеленовато-желтый цвет, перегоняют с порошкообразной сурьмой или со ртутью до обесцвечивания. После этого его подвергают фракционированной разгонке; в первом погоне переходят SiF_4, HCl и SOF_2, в последнем погоне—$SOCl_2$. Средняя фракция, кипящая при температуре между 10 и 18° (760 *мм* рт. ст.), представляет собой SOClF. Выход около 42%, считая на $SOCl_2$.

Продукт лучше всего сохранять в запаянных стеклянных ампулах, охлаждаемых жидким кислородом, или в крайнем случае в течение короткого времени при комнатной температуре в стеклянных колбах или стальных баллонах.

Свойства. Бесцветный газ с удушливым запахом, напоминающим запах фторидов серы, не вполне стойкий при комнатной температуре (распадается на $SOCl_2$ и SOF_2); SOClF в результате реакции диспропорционирования взаимодействует при комнатной температуре с медью и ртутью, начиная от 70°—с железом. Вода и раствор едкого натра вызывают гидролиз. По отношению к стеклу SOClF устойчив.

Плавится в интервале от —110 до —139° (смесь двух изомеров). Т. кип. 12,3°. $D_ж^0$ 1,576.

Литература. Ruff O., Jonas H., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), 23, 192; герм. пат. заявка R 100449.

СУЛЬФУРИЛХЛОРФТОРИД

SO_2ClF

I. $$3SO_2Cl_2+SbF_3=3SO_2ClF+SbCl_3$$

404,91 178,76 355,54 228,13

Реакцию проводят в автоклаве или в стальном баллоне емкостью 1 *л*. К реакционному сосуду привинчен железный обратный холодильник с водяным охлаждением, снабженный сверху пружинным манометром и вентилем для выпуска газа. Установка должна выдерживать давление 10 *am*.

К вентилю присоединяют две кварцевые ловушки, погруженные в жидкий кислород. Для защиты от проникновения влаги из воздуха в конце установки присоединяют осушительную трубку с обезвоженным фтористым калием.

В реакционный сосуд вводят 220 *мл* (365 *г*) SO_2Cl_2, 187 *г* измельченной в тонкий порошок SbF_3 и в качестве катализатора 40 *мл* $SbCl_5$. Смесь нагревают постепенно до 300°, в результате чего устанавливается давление 7 *atm*. Открывая вентиль, медленно выпускают газообразные продукты реакции в кварцевые ловушки до тех пор, пока давление в реакционном сосуде не станет равным 6,3 *atm*. В течение 2 час. в ловушках таким путем собирается 80 *мл* конденсата.

Полученный продукт перегоняют. Первый погон состоит из HCl и SO_2; последний погон—из SO_2Cl_2. Всего получают 50 *мл* чистого SO_2ClF.

II. $$SO_2Cl_2+HF=SO_2ClF+HCl$$

134,97 20,02 118,51 36,47

В автоклав, снабженный перегонной насадкой, загружают 900 *г* технического SO_2Cl_2, 130 *г* безводного HF, 200 *г* SbF_3 и 40 *мл* $SbCl_5$. Затем смесь нагревают до 250—300°. Когда давление достигнет 40—50 *atm*, HCl медленно выпускают через колонку, охлаждаемую водой, с таким расчетом, чтобы давление не превышало указанной величины. После нагревания в течение 2—4 час. реакция заканчивается. SO_2ClF отгоняют из автоклава, как уже описано по методу I, и конденсируют в кварцевых ловушках. Остающийся сурьмяный катализатор может быть применен для дальнейших синтезов. Выход составляет 80—85%, считая на SO_2Cl_2.

SO_2ClF сохраняют в стальных баллонах или в стеклянных колбах.

Свойства. Бесцветный газ с удушливым запахом; подобно SO_2Cl_2, не дымит на воздухе; быстро вступает во взаимодействие с водой и щелочами; не взаимодействует с ртутью и латунью. В чистом виде не взаимодействует также и со стеклом.

Т. пл. —124,7°; т. кип. 7,1°. $D_ж^0$ 1,623.

Литература. I. Booth H. S., Hermann V., J. Am. Chem. Soc., 58, 63 (1936).

II. Герм. пат. заявка I 53743.

СУЛЬФУРИЛБРОМФТОРИД

SO_2BrF

$$2Br+BrF_3=3BrF$$

159,83 136,92 296,75

$$3BrF+3SO_2=3SO_2BrF$$

296,73 192,18 488,91

Эти реакции протекают во времени. Скорость реакции находится в зависимости от установления равновесия: $Br_2+BrF_3=3BrF$.

В железный автоклав вводят смесь 20 *мл* брома и 21,2 *мл* BrF_3, затем при температуре + 12° постепенно прибавляют 120 *г* SO_2. После стояния в течение нескольких дней (при ежедневном встряхивании автоклава) продукт реакции отгоняют из автоклава и улавливают в кварцевой ловушке при температуре —183°. Для очистки SO_2BrF пропускают через промывную склянку со ртутью (для удаления следов брома и BrF_3), затем через фтористый натрий (для удаления HF) и, наконец, над фосфорным ангидридом (для удаления воды). После этого продукт подвергают фракционированной разгонке, при которой первый погон отбрасывают, а все остальные собирают. Выход составляет 88,4%, считая на BrF_3.

Продукт сохраняют в запаянных кварцевых ампулах.

Свойства. Мол. вес 162,98. Бесцветное соединение, термически устойчивое до 300°; при комнатной температуре медленно взаимодействует со стеклом; по отношению к кварцу устойчиво. С водой наступает бурная реакция гидролиза. Уже при соприкосновении с влажным воздухом SO_2BrF вследствие выделения брома окрашивается в красноватый цвет.

Т. пл. —86°, т. кип. 40°. $D^0_ж$ 2,17; $D^{-183}_{тв}$ 3,16.

Имеет удушливый запах, напоминающий запах SO_2Cl_2.

Литература. Ruff O., Jonas H. (mitbearbeitet von Kwasnik W.), Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **23**, 193.

ФТОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА HSO_3F

I. $$2KHF_2+4SO_3+H_2SO_4=4HSO_3F+K_2SO_4$$
$$156{,}22 \quad 320{,}24 \quad 98{,}08 \quad 400{,}28 \quad 174{,}26$$

К 40 *мл* дымящей серной кислоты (содержащей около 60% SO_3), находящейся в платиновой или алюминиевой чашке, хорошо охлаждаемой смесью льда с поваренной солью, добавляют небольшими порциями при помешивании 20 *г* высушенного и растертого в порошок KHF_2. При этом образуется вязкая слегка дымящая на воздухе жидкая масса. Ее медленно нагревают до 100° для удаления непрореагировавших SO_3 и HF.

Затем HSO_3F отгоняют в стеклянной установке (из иенского стекла) с пришлифованными соединениями, постепенно нагревая смесь до 250°. После двукратной перегонки получается совершенно чистая кислота. Выход 85%.

II. $$SO_3+HF=HSO_3F$$
$$80{,}06 \quad 20{,}01 \quad 100{,}07$$

В алюминиевый сосуд вводят 800 *г* SO_3 и, поддерживая температуру 30—35°, через капилляр из нержавеющей стали (V2A), опущенный в жидкость, пропускают 200 *г* HF. Поглощение HF протекает быстро, но без взрыва. Затем смесь нагревают до 100° для удаления избытка SO_3 и HF.

Полученный продукт дважды перегоняют в алюминиевой установке.

Если HSO_3F совершенно не содержит примесей, ее сохраняют в стеклянных запаянных ампулах; в противном случае—в алюминиевых сосудах.

Свойства. Бесцветная жидкость, термически совершенно стойкая до 900°. При комнатной температуре не взаимодействует с серой, углеродом, селеном, теллуром, свинцом, серебром, медью, цинком, хромом и марганцем, однако реагирует с оловом с выделением небольшого количества газов. На ртуть действует медленно. Резина, пробки и сургуч при соприкосновении с ней быстро разрушаются. При нагревании энергично взаимодействует с серой, свинцом, оловом и ртутью. С ацетоном реагирует со значительным выделением тепла, окрашиваясь в темный красно-бурый цвет (цветная реакция на присутствие фторсульфоновой кислоты). Бензол и хлороформ взаимодействуют с HSO_3F с выделением HF. Прибавление эфира вызывает сильное разогревание и вспенивание; при этом образуется сложный этиловый эфир. На стекло чистая HSO_3F не действует.

Т. пл. —87°; т. кип. 163°. $D^{18}_ж$ 1,740.

С водой взаимодействует весьма энергично со взрывом. HSO_3F дымит на воздухе.

Литература. I. Meyer J., Schramm G., Z. anorg. Chem., **206**, 25 (1932).

II. Герм. пат. заявка I 52953 IV b/12i 6. 8. 1935.

ШЕСТИФТОРИСТЫЙ СЕЛЕН (ГЕКСАФТОРИД СЕЛЕНА) SeF_6

$$Se+3F_2=SeF_6$$
$$78{,}96 \quad 114{,}0 \quad 192{,}96$$

Селен фторируют в установке, описанной при изложении синтеза шестифтористой серы (стр. 106); установка в данном случае может быть изготовлена только из стеклянных частей. Селен «сгорает» в токе фтора без подогрева. Время от времени реакционную трубку следует охлаждать. Собирающийся в конденсационной ловушке при —183° продукт пропускают затем через содержащую 10%-ный раствор едкого кали промывную склянку с пористой пластинкой и высушивают над фосфорным ангидридом. После этого SeF_6 окончательно очищают фракционированной перегонкой.

Продукт можно сохранять в стеклянных колбах или же в газометре над водой.

Свойства. Бесцветный газ, термически вполне стойкий; по отношению к стеклу индифферентен; однако с ртутью медленно взаимодействует. При вдыхании

вызывает удушье и расстройство сердечной деятельности.

Т. пл. —34,8°, т. возг. —46,6°; критическая температура 72°. $D_{ж}^{-10}$ 2,108; $D_{тв}^{-195}$ 3,478.

Литература. Klemm W., Henkel P., Z. anorg. Chem., **207**, 74 (1932).

ШЕСТИФТОРИСТЫЙ ТЕЛЛУР (ГЕКСАФТОРИД ТЕЛЛУРА)

TeF_6

$$Te + 3F_2 = TeF_6$$

127,61 114,0 241,61

Теллур фторируют в установке, описанной при изложении синтеза шестифтористой серы (стр. 106), которая в данном случае может быть изготовлена полностью из стеклянных частей. Реакция протекает с выделением тепла; однако при внешнем охлаждении воспламенения обычно не происходит.

Собравшийся в газовой ловушке при —183° продукт подвергают фракционированной перегонке. Предварительное промывание газа раствором едкого кали недопустимо, так как TeF_6 при этом гидролизуется.

TeF_6 можно сохранять в стеклянных колбах.

Свойства. Бесцветный газ с неприятным запахом, химически менее инертный, чем SeF_6 и SF_6; водой медленно, но полностью гидролизуется; взаимодействует со ртутью.

Вдыхание TeF_6 вызывает удушье и расстройство сердечной деятельности. После вдыхания его от человека распространяется отвратительный запах, свойственный соединениям теллура.

Т. пл. —37,6°, т. возг. —38,9°; критическая температура 83°. $D_{ж}^{-10}$ 2,499; $D_{тв}^{-191}$ 4,006.

Литература. Klemm W., Henkel P., Z. anorg. Chem., **207**, 74 (1932); Yost D. M., Claussen W. H., J. Am. Chem. Soc., **55**, 885 (1933).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ АЗОТ (ТРИФТОРИД АЗОТА)

NF_3

$$4NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3NH_4F$$

68,12 114,0 71,01 111,12

NF_3 образуется при фторировании NH_3 действием фтора в момент выделения; фтор для этого получают электролизом расплавленного NH_4HF_2.

Не содержащий хлора по возможности сухой NH_4HF_2 подвергают электролизу в электролизере, описанном на стр. 93 (в разделе «Фтор»). Температуру поддерживают в интервале 130—140°. В качестве анода применяется графит Ачесона. Электролиз ведут при нагрузке 10 *а*; при этом напряжение составляет 7—9 *в*. Плотность тока на аноде 0,05—0,1 *а/см*^{2} (плотность тока не оказывает влияния на выход). Выделяющийся из электролизера газ для очистки от HF и воды пропускают через железную осушительную трубку со свежеобезвоженным фтористым калием. К этой трубке присоединяют две стеклянные ловушки, погруженные в жидкий кислород. На выходе к прибору присоединяют еще одну железную осушительную трубку, наполненную фтористым калием.

После начала работы электролизера в газовых ловушках в течение первых часов или дней в зависимости от содержания в электролите влаги образуются только твердые, частично бесцветные, частично окрашенные в лиловый и синий цвет продукты (N_2O, N_2O_3, озон). В начальном периоде электролиза необходимо также считаться с возможностью взрывов, вызываемых присутствием озона. По мере того как из расплава при электролизе удаляется влага, количество твердого конденсата уменьшается и появляется во все большем количестве NF_3 в виде бесцветной жидкости. Выход NF_3 по току никогда, однако, не превышает 30% теоретического.

Следует учитывать, что характер продуктов электролиза в значительной степени зависит от материала, из которого изготовлен анод. Если аноды сделаны из шведского графита, то образуется только азот; при использовании «алюминиевого угля» (фирмы «Griesheim») или никеля получается только фтор. При получении NF_3 американский графит дает выход не более 30%, уголь для дуговых ламп 16% и, наконец, сварочный уголь 18%. Если при использовании в качестве анода определенного сорта угля желаемого результата не получают, то для изготовления анода следует подобрать другой сорт угля.

Сконденсировавшиеся в газовых ловушках частично жидкие, частично твердые продукты реакции сначала промывают раствором едкого кали с целью удаления кислых компонентов, затем смесь подвергают фракционированной разгонке, чтобы удалить большую часть примеси N_2O. После перегонки NF_3 получается в виде бесцветной жидкости, покрытой белым слоем твердой N_2O. Для полной очистки от N_2O продукт необходимо несколько раз подвергнуть тщательной фракционированной перегонке. Еще легче последние следы N_2O можно удалить путем фильтрования NF_3 через фильтр, охлаждаемый до температуры —183°. Уже после однократного фильтрования продукт становится совершенно чистым. В заключение удаляют воздух, растворившийся в жидком NF_3. Для этого ловушку с продуктом погружают в жидкий кислород и откачивают воздух в течение нескольких часов масляным насосом.

Контроль на чистоту NF_3 лучше всего проводить путем определения молекулярного веса (по плотности газа).

NF_3 сохраняют в стеклянных колбах, в газометре над водой или в компримированном состоянии в стальных баллонах. NF_3 можно применять в качестве наполняющего вещества для газовых термометров [W. Menzel, F. Mohry, Z. anorg. Chem., **210**, 257 (1933)].

Синоним. Фтористый азот.

Свойства. Бесцветное соединение, при комнатной температуре вполне стойкое; не реагирует ни с водой, ни с раствором едкого кали, но взаимодействует с ними при пропускании электрического искрового разряда. Устойчив по отношению к стеклу и к ртути. Имеет своеобразный гнилостный запах. Работа с чистым NF_3 не опасна, если не вдыхать его в больших количествах. Неочищенный NF_3, однако, оказывает вредное действие вследствие содержащихся в нем примесей: он вызывает головную боль, рвоту и желудочные расстройства.

Т. пл. —208,5°, т. кип. —129°. Теплота образования + 26 *ккал*. $D_ж^{129}$ 1,885.

Литература. Ruff O., Luft F., Fischer J., Z anorg. Chem., **172**, 417 (1928); Ruff O., ibid., **197**, 273 (1931); Ruff O., Staub L., ibid., **198**, 32 (1931): Kwasnik W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **23**, 204.

ФТОРИСТЫЙ АММОНИЙ (ФТОРИД АММОНИЯ)

NH_4F

I. $$NH_3 + HF = NH_4F$$
$$17{,}04 \quad 20{,}01 \quad 37{,}04$$

В платиновую или свинцовую чашку, охлаждаемую льдом, наливают 40%-ную плавиковую кислоту и пропускают взятый в избытке газообразный NH_3. Выделяющийся при этом NH_4F отсасывают.

II. $$NH_4Cl + NaF = NH_4F + NaCl$$
$$53{,}5 \quad 42{,}0 \quad 37{,}04 \quad 58{,}46$$

В платиновом тигле слабо нагревают смесь из 1 части NH_4Cl и $2^1/_4$ части NaF. При этом возгоняется NH_4F, оседающий на охлаждаемой крышке тигля в виде небольших призматических совершенно чистых кристаллов.

Получить чистый NH_4F путем выпаривания его водного раствора не удается, так как при этом отщепляется NH_3 и образуется NH_4HF_2.

Продукт сохраняют в железных сосудах.

Свойства. Белые расплывающиеся листочки или игольчатые кристаллы, очень легко растворимые в воде; при нагревании распадается на NH_3 и HF. NH_4F разрушает стекло. Растворимость в воде при 0°: 100 *г* в 100 *мл*.

D 1,015. Структура гексагональная (по типу вюрцита).

Литература. Berzelius J. J., Lehrbuch der Chemie, 5 Aufl., Bd. III, 282.

ГИДРОФТОРИД АММОНИЯ

$NH_4F \cdot HF$

$$NH_3 + 2HF = NH_4F \cdot HF$$
$$17{,}03 \quad 40{,}02 \quad 57{,}05$$

В платиновую или свинцовую чашку с 40%-ной плавиковой кислотой пропускают газообразный NH_3 до тех пор, пока бумажка конго, погружаемая в жидкость, не начнет изменять свой цвет на коричневый. После этого чашку охлаждают льдом для выделения $NH_4F \cdot HF$. Выделившееся вещество отфильтровывают и отсасывают досуха.

$NH_4F \cdot HF$ применяют для получения NF_3.

Свойства. Белая соль. Т. пл. 124,6°. *D* 1,503. Кристаллизуется в ромбической системе.

Литература. Hassel O., Luzanski N., Z. Kristallogr., A **83**, 449 (1932).

ФТОРИСТЫЙ НИТРОЗИЛ (НИТРОЗИЛФТОРИД)

NOF

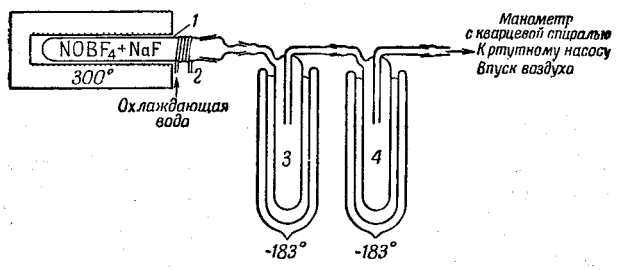
I. $$NOBF_4 + NaF = NOF + NaBF_4$$
$$116{,}83 \quad 42{,}0 \quad 49{,}01 \quad 109{,}82$$

Реакцию проводят в закрытой с одного конца никелевой трубке. Выступающий из печи конец этой трубки окружен свинцовым змеевиком, через который пропускают холодную воду (рис. 111). К никелевой трубке присоединены две конденсационные кварцевые ловушки, погруженные в жидкий кислород. В установку для получения нитрозилфторида, кроме того, входят: спиральный кварцевый манометр, кран для впуска воздуха, проходящего предварительно через трубку с фосфорным ангидридом (смазка для крана должна состоять из вазелина и графита), и ртутный диффузионный насос. Перед насосом включают еще газовую ловушку, погруженную в жидкий кислород, чтобы не допустить проникновения в насос газов кислотного характера.

В никелевую трубку помещают по возможности чистый $NOBF_4$ и избыток сухого NaF. Загрузка должна производиться в токе сухого азота. Затем присоединяют кварцевые ловушки, причем шлифы не смазывают, а лишь уплотняют снаружи. Установку соединяют с ртутным насосом и откачивают газ до давления 0,01 *мм* рт. ст. После этого печь постепенно нагревают до 300°. Реакция начинается уже приблизительно при 100°, при 200° она становится значительной, а при 300° протекает весьма бурно. В первой и частично во второй ловушке конденсируется NOF синего цвета.

Выход 30 *г* $NOBF_4$ составляет приблизительно 10 *мл* сырого NOF.

После окончания реакции NOF подвергают фракционированной перегонке в кварцевой посуде. Однако редко удается получить совершенно бесцветный продукт. Большей частью он остается окрашенным в слабоголубоватый



Р и с. 111. Получение фтористого нитрозила.
1—никелевая трубка; *2*—свинцовый змеевик; *3*, *4*—кварцевые ловушки.

цвет. Описанный метод имеет то преимущество, что для приготовления препарата не приходится пользоваться элементарным фтором.

II. $$2NO+F_2=2NOF$$
60,02 38,00 98,02

Реакцию проводят в установке, описанной при изложении синтеза тионилтетрафторида (стр. 107). К сухой NO, поступающей со скоростью 55 *мл/мин*, добавляют фтор со скоростью 26 *мл/мин*. NO должна быть всегда в избытке. Реакционную трубку нет необходимости нагревать, так как газы взаимодействуют с некоторым выделением тепла. В кварцевых ловушках поддерживают температуру —120°. В них конденсируется сырой продукт в виде синей жидкости.

После фторирования сырой NOF подвергают многократной фракционированной перегонке в кварцевой посуде. В первом погоне переходит NO, растворенная в жидком NOF, и некоторое количество SiF_4; последний погон состоит из N_2O_3.

Продукт лучше всего сохранять в кварцевых ампулах, охлаждаемых жидким кислородом.

Синоним. Оксифторид азота.

Свойства. Чистый NOF представляет собой бесцветную жидкость, часто окрашенную примесями в голубоватый цвет. В воде NOF растворяется (раствор синего цвета), однако при этом быстро образуются NO и HNO_3. NOF легко взаимодействует со стеклом; по отношению к кварцу является более инертным.

Т. пл. —132,5°; т. кип. —59,9°. $D_ж^{-59}$ 1,326; $D_{тв}$ 1,719.

Литература. I. Balz G., Mailänder E., Z. anorg. Chem., **217**, 166 (1934)

II. Ruff O., Menzel W., Neumann W., Z. anorg. Chem., 208, 293 (1932).

ФТОРИСТЫЙ НИТРИЛ (НИТРИЛФТОРИД)

NO_2F

$$2NO_2+F_2=2NO_2F$$
92,02 38,00 130,02

Двуокись азота получают, приводя во взаимодействие NO с избытком кислорода, высушивают, пропуская через трубку с фосфорным ангидридом, конденсируют в охлаждающей смеси из льда с поваренной солью и один раз перегоняют в токе кислорода.

В установку, описанную при изложении синтеза SOF_4 (стр. 107), пропускают ток фтора со скоростью 25 *мл/мин* и ток NO_2 со скоростью 18,6 *мл/мин*. NO_2 вводят в установку из запасного сосуда при помощи тока кислорода. Газы взаимодействуют друг с другом со слабым разогреванием. Собирающийся в конденсационных ловушках при температуре —120° сырой NO_2F бесцветен. Его очищают путем фракционированной перегонки в кварцевой посуде. С первым погоном уходит фтор и некоторое количество SiF_4. Высококипящего погона почти не получается.

Продукт лучше всего сохранять в кварцевых ампулах, погруженных в жидкий кислород.

Свойства. Мол. вес 65,0. NO_2F как в газообразном, так и в жидком состоянии бесцветен, а в твердом виде имеет белый цвет. Водой гидролизуется. Ртуть поглощает NO_2F без остатка. Реагирует с большинством металлов и неметаллов, бурно взаимодействует со спиртом, эфиром, бензолом и хлороформом.

NO_2F обладает удушливым запахом, сильно поражает слизистые оболочки.

Т. пл. —166,0°; т. кип. —72,4°. $D_ж^{-72}$ 1,796; $D_{тв}$ 1,924.

Литература. Ruff O., Menzel W., Neumann W., Z. anorg. Chem., **208**, 298 (1932).

ТРИОКСИФТОРИД АЗОТА

NO_3F

$$HNO_3+F_2=NO_3F+HF$$
63,02 38,0 81,01 20,01

Содержащийся в кварцевой ловушке, охлаждаемый жидким азотом или свежим жидким воздухом фтор засасывают в установку через медный мембранный вентиль (рис. 112). Разумеется, можно пользоваться также и фтором из стального баллона. В реакционном кварцевом сосуде находится 100%-ная HNO_3, полученная путем перегонки смеси дымящей азотной кислоты с концентрированной серной кислотой при давлении 20 *мм* рт. ст. и комнатной температуре (такая кислота сохраняется без разложения в сосуде, погруженном в жидкий кислород). К реакционному сосуду присоеди-

нена осушительная трубка из кварца, наполненная свежеобезвоженным фтористым калием для поглощения HF. Затем следуют три кварцевые ловушки, охлаждаемые жидким кислородом или долго стоявшим жидким воздухом. Две первые ловушки служат в качестве приемников конденсата, последняя—для защиты установки от влаги из воздуха. Далее к установке присоединен стеклянный манометр для контроля вакуума и стеклянный кран. Вакуум создается при помощи металлического водоструйного насоса.

При помощи мембранного вентиля ток фтора регулируют таким образом, чтобы через реакционный сосуд при 20 *мм* рт. ст. проходило



Р и с. 112. Получение триоксифторида азота.

1—кварцевая ловушка с фтором в сосуде с жидким азотом; *2*—медный мембранный вентиль; *3*—кварцевая трубка с фтористым калием; *4*, *5*—кварцевые ловушки, охлаждаемые жидким кислородом; *6*—кварцевая или стеклянная ловушка, охлаждаемая жидким кислородом.

2—3 пузырька газа в секунду. При такой скорости газа никакого разогревания не происходит. Для предотвращения закупорки через каждые 15 мин. следует на короткое время прерывать охлаждение ловушек, чтобы конденсирующийся в них твердый NO_3F расплавлялся и собирался на дне.

Во избежание опасности взрыва при получении этого препарата следует обращать внимание на то, чтобы установка была тщательно обезжирена.

После окончания синтеза продукт очищают фракционированной перегонкой при 100 *мм* рт. ст. в кварцевой колонке. Фракция, перегоняющаяся при —79° (99 *мм* рт. ст.), представляет собой чистый NO_3F. Первый погон содержит SiF_4, последний—H_2SiF_6 и H_2F_2.

Продукт сохраняют в кварцевых или в стеклянных ампулах, запаянных под вакуумом (<0,1 *мм* рт. ст.); однако при этом необходимо соблюдать меры предосторожности и считаться с возможностью взрыва. Надежнее всего сохранять NO_3F, охлаждая ампулы в жидком кислороде.

Синоним. Нитроксифторид.

Свойства. NO_3F бесцветен. Он имеет отвратительный удушающий запах, вызывает сильное раздражение слизистой оболочки носа, головную боль и удушье; отравление продолжает сказываться в течение нескольких дней. При сильном встряхивании жидкого NO_3F происходит взрыв. Водой NO_3F гидролизуется с образованием OF_2, кислорода, HF и HNO_3. Повидимому, он хорошо растворяется в ацетоне. Со спиртом, эфиром и анилином тотчас же происходит взрыв.

Т. пл. —175°; т. кип.—45,9°. $D_ж^{-5,9}$ 1,507; $D_{тв}^{-193,2}$ 1.95?

Литература. Ruff O., Kwasnik W., Angew. Chem., 48, 238 (1935).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ФОСФОР

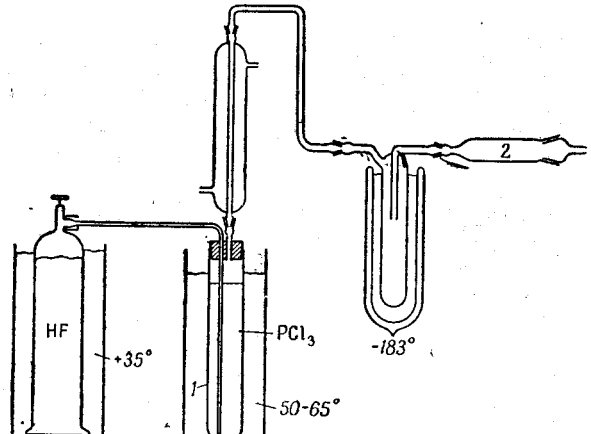
PF_3

$$PCl_3 + 3HF = PF_3 + 3HCl$$

137,34 60,03 87,97 109,41

Реакционным сосудом служит закрытая с одной стороны кварцевая или железная трубка длиной около 70 *см* и диаметром 4 *см* (рис. 113). В эту трубку через резиновую пробку пропущен железный капилляр, доходящий почти до дна сосуда. Сверху к реакционному сосуду присоединены кварцевый или железный обратный холодильник, а далее кварцевая или стеклянная ловушка, охлаждаемая жидким кислородом.

В реакционный сосуд загружают PCl_3 и пропускают газообразный HF. При 50—60° реакция протекает очень гладко. В конденсационном сосуде собирается смесь PF_3 и HCl. После окончания реакции эту смесь быстро пропускают



Р и с. 113. Получение трехфтористого фосфора

1—железная или кварцевая трубка; *2*—трубка с фтористым калием.

через промывные склянки с ледяной водой для поглощения HCl, высушивают над фосфорным ангидридом и перегоняют. Выход превышает 90%, считая на PCl_3.

Для работы с большими количествами можно пользоваться установкой, изображенной на рис. 109.

Продукт сохраняют в стальных баллонах или в стеклянных колбах. Его можно сохранять также в газометре над ртутью.

Свойства. Бесцветный газ; на воздухе не дымит; почти не имеет запаха; ядовит (вызывает одышку, боль в груди, рвоту). В присутствии воды лишь медленно подвергается гидролизу; со стеклом не взаимодействует.

Т. пл. —151,5°; т. кип. —101,8°. Критическая температура —2°, критическое давление 42,7 *am*.

Литература. Kwasnik W., Naturforsch. u. Medizin in Deutschland 1939 — 1946 (FIAT-Review), **23**, 213.

ПЯТИФТОРИСТЫЙ ФОСФОР

PF_5

$$3PCl_5 + 5AsF_3 = 3PF_5 + 5AsCl_3$$

624,78 659,56 377,91 906,40

В стеклянную колбу помещают PCl_5 и через капельную воронку (рис. 114) вводят по каплям AsF_3. К газоотводной трубке на шлифу присоединена ловушка, погруженная в жидкий

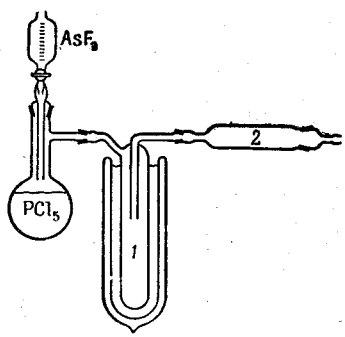


Рис. 114. Получение пятифтористого фосфора.

1—ловушка, погруженная в жидкий кислород; *2*—трубка с фтористым калием.

кислород, в которой собирается PF_5. В конце установки имеется осушительная трубка, наполненная обезвоженным фтористым калием в целях защиты от влаги воздуха.

Реакция начинается без подогревания колбы. В ловушке собирается в виде белого твердого вещества PF_5 с примесью AsF_3. После окончания реакции сырой продукт подвергается фракционированной перегонке.

PF_5 сохраняют в стальных баллонах в компримированном виде или же в стеклянных колбах.

Свойства. Мол. вес 125,98. Бесцветный газ, сильно дымит на воздухе, поражает кожу и легкие. При взаимодействии с водой быстро гидролизуется. С сухим стеклом при комнатной температуре не взаимодействует.

Т. пл. —83°, т. кип. —75°.

Литература. Ruff O., Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920, S. 29.

ФОСФОРДИХЛОРФТОРИД

PCl_2F

$$PCl_3 + SbF_3 = PCl_2F + SbClF_2$$

137,34 178,76 120,88 195,22

Реакционным сосудом служит двухлитровая круглодонная колба с 3 тубусами (рис. 115). Через средний тубус в колбу вводят мешалку с уплотнением, обеспечивающим сохранение вакуума. Второй тубус служит для введения SbF_3; подачу ее осуществляют при помощи

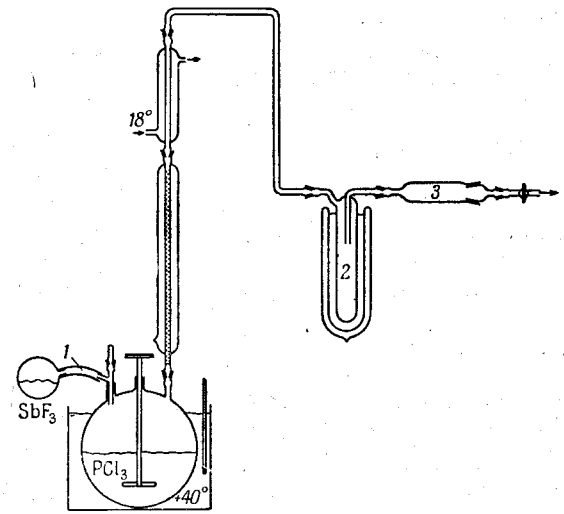


Рис. 115. Получение фосфордихлорфторида.

1—резиновая трубка; *2*—ловушка, погруженная в жидкий кислород; *3*—трубка с фтористым калием.

винта или просто всыпают из круглодонной колбы, присоединенной гибкой резиновой трубкой. К третьему тубусу присоединяют стеклянную колонку высотой 1 *м* с дефлегматором. После дефлегматора реакционные газы попадают в ловушку, погруженную в жидкий кислород. К ловушке присоединена осушительная трубка, наполненная свежеобезвоженным фтористым калием. В конце установки имеется стеклянный кран, позволяющий отключать всю установку от манометра и водоструйного насоса.

В реакционный сосуд помещают 130 *г* PCl_3 и 2 *г* PCl_5 (катализатор). Затем из установки эвакуируют воздух до остаточного давления 250 *мм* рт. ст.; это давление поддерживают в продолжение всей реакции. Дефлегматор охлаждают водопроводной водой. Затем в реакционный сосуд постепенно в течение 3 час. вводят 175 *г* сухой растертой в порошок SbF_3. Охлаждая или подогревая извне колбу, поддерживают постоянную температуру около 40°.

Сырой PCl_2F собирают в газовой ловушке. После окончания реакции продукт подвергают фракционированной перегонке. Выход 60%.

PCl_2F лучше всего сохранять в запаянных стеклянных ампулах при —78°; в случае необходимости его можно сохранять в течение короткого времени в стальных баллонах при комнатной температуре.

Синоним. Дихлормонофторфосфин.

Свойства. Бесцветный газ, термически неустойчивый при комнатной температуре. PCl_2F на воздухе не дымит, но гидролизуется водой; полностью поглощается раствором едкого натра с выделением тепла.

Т. пл. —144°, т. кип. 13,85°. D 1,507.

Литература. Booth H. S., Bozart A. R., J. Am. Chem. Soc., **61**, 2927 (1939).

ФОСФОРДИХЛОРТРИФТОРИД

PCl_2F_3

$$PF_3 + Cl_2 = PCl_2F_3$$

87,97 70,91 158,88

Равные объемы PF_3 и хлора пропускают через два реометра в кварцевую трубку длиной около 1 *м*, служащую реакционным сосудом (установка аналогична изображенной на рис. 110). В этом сосуде с выделением тепла протекает реакция присоединения хлора к PF_3. Кварцевую трубку соединяют при помощи шлифа с кварцевой ловушкой, погруженной в жидкий кислород. Для защиты от влаги воздуха к ловушке присоединяют осушительную трубку, наполненную фтористым калием.

Собранный в конденсационной ловушке продукт реакции подвергают затем фракционированной перегонке.

Продукт сохраняют в стеклянных колбах.

Свойства. Бесцветный газ с резким раздражающим запахом; поражает органы дыхания. На воздухе образует густой белый туман. При нагревании до 200° разлагается, подвергаясь диспропорционированию. Избытком воды PCl_2F_3 полностью поглощается с образованием H_3PO_4, HF и HCl. При взаимодействии с небольшим количеством воды образует POF_3 и HCl с увеличением объема. Поглощается спиртом, вступая с ним в реакцию алкоголиза.

Литература. Poulenc C., C. R., **113**, 75 (1891); Schomaker V., Hatscher J. B., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1837 (1938).

ОКСИТРИФТОРИД ФОСФОРА (ФОСФОРОКСИТРИФТОРИД)

POF_3

$$POCl_3 + 3HF = POF_3 + 3HCl$$

153,34 60,03 103,97 109,41

Реакцию проводят в установке, описанной при изложении синтеза трехфтористого фосфора (стр. 114, рис. 113). В $POCl_3$ при 65° пропускают газообразный HF. В качестве катализатора прибавляют 5 вес. % $SbCl_5$.

Собирающийся в конденсационной ловушке продукт реакции ($POF_3 + 3HCl$) разделяют многократной фракционированной перегонкой. Выход превышает 90%, считая на $POCl_3$.

POF_3 сохраняют в стеклянных колбах или стальных баллонах.

Свойства. Бесцветный газ с раздражающим запахом; слабо дымит на воздухе.

Т. пл —39,4°; т. возг. —39,8°. Критическая температура 73,3°, критическое давление 41,8 *am*.

Литература. Kwasnik W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **23**, 213.

ГЕКСАФТОРОФОСФАТ АММОНИЯ

NH_4PF_6

$$PCl_5 + 6NH_4F = NH_4PF_6 + 5NH_4Cl$$

208,26 222,24 163,01 267,50

9,4 *г* PCl_5 перемешивают встряхиванием в пробирке с 11,6 *г* сухого NH_4F. Открытую пробирку зажимают в почти горизонтальном положении в лапку штатива и смесь нагревают небольшим пламенем у открытого конца пробирки до тех пор, пока не начнется реакция (работать под тягой в защитных очках!). Реакция сопровождается выделением тяжелых дымящих на воздухе паров и самопроизвольно распространяется по всей смеси вплоть до дна пробирки. После охлаждения спекшуюся массу, образовавшуюся в пробирке, растворяют в 2 *л* воды. В раствор медленно при перемешивании вливают раствор 9 *г* нитрона в 100 *мл* уксусной кислоты. При этом выпадает осадок нитронфосфоргексафторида.

После двухчасового стояния на льду соль отфильтровывают, промывают несколько раз небольшими количествами ледяной воды и еще во влажном состоянии встряхивают в делительной воронке с хлороформом и 25%-ным раствором аммиака. После удаления таким путем нитрона водный раствор выпаривают в платиновой чашке на водяной бане досуха. Выход 4 *г* NH_4PF_6.

Для очистки соль растворяют в небольшом количестве воды, фильтруют и снова выпаривают в платиновой чашке, на этот раз лишь до образования влажной кристаллической кашеобразной массы, которую размазывают тонким слоем на глиняной тарелке и высушивают на воздухе.

NH_4PF_6 применяют для получения различных солей гексафторофосфорной кислоты.

Синоним. Фосфоргексафторид аммония.

Свойства. Бесцветная соль; кристаллы имеют форму квадратных листочков, реже—прямоугольников или толстых табличек; легко растворима в воде; кроме того, растворяется в ацетоне, метиловом и этиловом спиртах.

При сильном нагревании разлагается, не плавясь. При комнатной температуре взаимодействует со стеклом. Под действием сильных кислот при кипячении медленно гидролизуется.

D_4^{18} 2,180. Растворимость при 20°: 74,8 *г* в 100 *мл* воды; кристаллизуется в кубической системе.

Литература. Lange W., Müller E., Ber. dtsch. chem. Ges., 63, 1063 (1930); Lange W., v. Krueger G., ibid., 65, 1265 (1932).

ДИОКСОДИФТОРОФОСФАТ АММОНИЯ

$NH_4PO_2F_2$

$$2P_2O_5+6NH_4F=2NH_4PO_2F_2+2(NH_4)_2PO_3F$$

283,88 222,24 238,02 268,10

Смесь 23,5 *г* P_2O_5 с 18,5 *г* NH_4F нагревают в никелевом или медном тигле емкостью 300 *мл* до начала реакции. Дальше реакция идет без подогрева; смесь в чашке тщательно перемешивают.

После охлаждения образовавшуюся массу растирают в порошок и кипятят с 600 *мл* абсолютного спирта в стеклянной колбе. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр, затем фильтрат быстро охлаждают и нейтрализуют спиртовым раствором аммиака. При этом выделяется монофторофосфат аммония в количестве 8,3 *г*, который отделяют от раствора отсасыванием.

Фильтрат выпаривают досуха в платиновой чашке на водяной бане. Выход сырой соли составляет 11,6 *г* (70% теоретического). Этот продукт $NH_4PO_2F_2$, содержащий примесь NH_4F, можно применять для многих целей без дальнейшей очистки.

Для получения чистого препарата соль быстро перекристаллизовывают из 6 *мл* горячей воды и высушивают над серной кислотой.

Выход соли, «чистой для анализа», составляет 3,2 *г* (20% теоретического); ее сохраняют в стеклянных сосудах без доступа влаги из воздуха.

Свойства. Мол. вес 134,1. Бесцветная соль; в водном растворе сначала имеет нейтральную реакцию, однако со временем происходит ее гидролиз. Легко растворима в воде, этиловом спирте, метиловом спирте и ацетоне.

Т. пл. 213° (без разложения). Кристаллизуется в ромбической системе.

Литература. Lange W., Ber. dtsch. chem. Ges., **62,** 790 (1929).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ МЫШЬЯК (ТРИФТОРИД МЫШЬЯКА)

AsF_3

$$As_2O_3+6HF=2AsF_3+3H_2O$$

197,82 120,06 263,8 54,06

В цельножелезную перегонную установку (рис. 116) загружают As_2O_3 и пропускают безводный HF при температуре масляной бани 140°. Стальной баллон с HF при этом погружают в водяную баню с температурой 35°.

Перегоняющийся AsF_3 конденсируется в холодильнике, через который пропускают охлажденный до —18° рассол. HF пропускают с такой скоростью, чтобы из холодильника вытекала равномерная струя жидкого AsF_3.

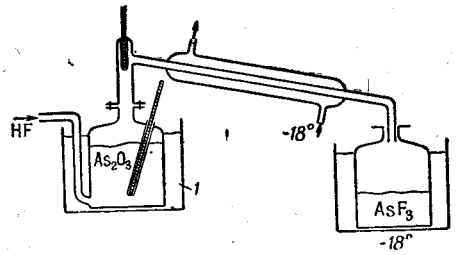


Рис. 116. Получение трехфтористого мышьяка.

1—масляная баня с температурой 140°.

После прекращения пропускания HF реакционный сосуд отделяют от остальных частей установки, к сырому продукту (AsF_3) приливают 10 об.% концентрированной серной кислоты, присоединяют приемник и смесь перегоняют. От 50 до 85° перегоняется AsF_3. Выход 80%, считая на As_2O_3. В течение одного дня можно легко получить 6 *кг* AsF_3.

AsF_3 сохраняют в железных сосудах.

Свойства. Мол. вес 131,91. Бесцветная легко подвижная очень ядовитая жидкость. Дымит на воздухе, разъедает стекло. Разлагается водой при прибавлении эквивалентного количества воды. Растворим в спирте, эфире и бензоле.

Т. пл. —8,5°; т. кип. +63°. $D_ж^{15}$ 2,73.

Литература. Kwasnik W., до настоящего времени не опубликовано.

ПЯТИФТОРИСТЫЙ МЫШЬЯК (ПЕНТАФТОРИД МЫШЬЯКА)

AsF_5

$$2As+5F_2=2AsF_5$$

149,82 190,0 339,82

В установке, описанной при изложении синтеза шестифтористой серы (стр. 106), фторирую-

ют мышьяк, находящийся в никелевой лодочке. Собравшийся в газовых ловушках продукт подвергают многократной фракционированной перегонке в кварцевой установке.

Продукт сохраняют в стальных баллонах.

Свойства. Мол. вес 169,91. Бесцветный газ. На влажном воздухе образует белое облако. При взаимодействии с водой немедленно гидролизуется. Растворим в спирте, эфире и бензоле.

Т. пл. —79,8°; т. кип. —52,9°. $D_{ж}^{-52,8}$ 2,33.

Литература. Ruff O., Menzel W., Plaut H., Z. anorg. Chem., 206, 61 (1932).

ТРЕХФТОРИСТАЯ СУРЬМА (ТРИФТОРИД СУРЬМЫ)

SbF_3

I. $Sb_2O_3+6HF=2SbF_3+3H_2O$

291,52 120,06 357,52 54,06

Трехокись сурьмы растворяют в избытке водной плавиковой кислоты и раствор быстро выпаривают досуха на электрической плитке. Затем продукт перегоняют в медной установке. Для этого пользуются суживающимся кверху дестилляционным сосудом, на который сверху надвигают широкогорлый короткий шлем. Во время перегонки шлем во избежание закупорки необходимо подогревать.

II. В конический, изготовленный из листового магния сосуд, закрытый крышкой из того же материала, загружают Sb_2O_3 и по серебряному капилляру пропускают через нее газообразный HF, подогревая сосуд слабым пламенем газовой горелки. После завершения поглощения HF нагревание усиливают, чтобы отогнать образовавшуюся воду. Пропускание HF и отгонку воды повторяют до тех пор, пока не перестанет образовываться водная плавиковая кислота. После этого массу расплавляют, выливают на магниевую пластинку, разбивают на куски и сохраняют в плотно закрывающейся жестяной коробке. Препарат можно перегнать еще раз, как это описано выше.

Продукт сохраняют в стеклянных сосудах или в жестяных барабанах.

Свойства. Мол. вес 178,76. Бесцветные расплывающиеся кристаллы, легко растворимые в воде; при растворении происходит частичный гидролиз.

Растворимость при 20° 443 *г*, при 30° 562 *г* в 100 *мл* воды.

Т. пл. 292°; т. кип. 376°. $D_{тв}^{20}$ 4,379. Кристаллизуется в ромбической системе.

Литература. I. Ruff O., Die Chemie des Fluors, 1920, S. 39.

II. Söll J., Naturforschung u. Medizin in Deutschland (FIAT-Review), 23, 276.

ПЯТИФТОРИСТАЯ СУРЬМА (ПЕНТАФТОРИД СУРЬМЫ)

SbF_5

$SbF_3+F_2=SbF_5$

178,76 38,0 216,76

Реакцию проводят в кварцевом приборе, изображенном на рис. 117; фтор пропускают в сосуд с парами SbF_3. Сосуд подогревают горелкой Бунзена, заставляя SbF_3 медленно кипеть. Струю фтора пропускают через алюминиевую трубку со скоростью не менее 10 *г/час*. SbF_3 при этом взаимодействует со фтором по временам с появлением пламени; образующаяся SbF_5 при этом отгоняется SbF_5 можно подвергнуть фракционированной перегонке в кварцевой установке.

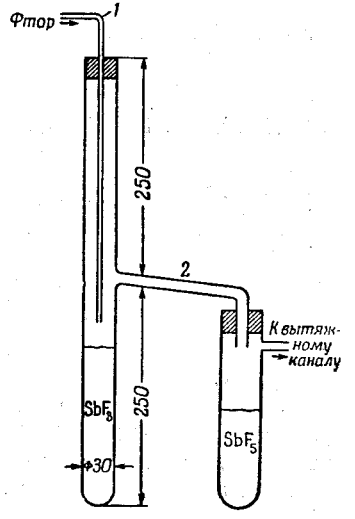


Рис. 117. Получение пятифтористой сурьмы.
1—алюминиевая трубка; *2*—кварцевая трубка.
Размеры в миллиметрах.

Продукт сохраняют в закрывающихся алюминиевых или в крайнем случае кварцевых сосудах. Пригодны также платиновые сосуды.

Свойства. Бесцветная густая жидкость, весьма реакционноспособная; шипит при выливании в воду; разъедает кожу; стекло, медь и свинец разрушает лишь в незначительной степени; устойчива по отношению к кварцу, платине и алюминию.

Т. пл. 6°; т. кип. 150°. $D_{ж}^{22}$ 2,993.

Литература. Söll J., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **23**, 276.

ДИХЛОРТРИФТОРИД СУРЬМЫ

$SbCl_2F_3$

$SbF_3+Cl_2=SbCl_2F_3$

178,76 70,91 249,67

В стальной цилиндрический сосуд, снабженный манометром и игольчатым вентилем, помещают взвешенное количество SbF_3, затем из него эвакуируют воздух, закрывают вентиль и сосуд взвешивают. После этого при помощи стального капилляра его соединяют с хлорным баллоном и, открыв вентиль, в реакционный сосуд пропускают хлор, быстро поглощае-

мый SbF_3 с выделением тепла. Время от времени реакционный сосуд отделяют от баллона с хлором и встряхивают. Затем в реактор снова пропускают хлор. Получение препарата можно считать законченным после поглощения рассчитанного количества хлора.

Продукт сохраняют в железных сосудах.

Препарат применяют в качестве катализатора при получении различных фтористых органических соединений.

Свойства. Вязкая жидкость.

Литература. Хенне А., Орг. реакц., Издатинлит, 1950, стр. 61.

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ВИСМУТ (ТРИФТОРИД ВИСМУТА)

BiF_3

$$Bi(OH)_3 + 3HF = BiF_3 + 3H_2O$$

260,03 60,03 266,0 54,06

Свежеосажденную гидроокись висмута несколько раз досуха выпаривают в платиновой чашке с избытком плавиковой кислоты. Затем смесь прокаливают в платиновом тигле с крышкой до тех пор, пока не прекратится выделение HF. Получается продукт, окрашенный в серый цвет.

Химически чистый BiF_3 белого цвета. Препарат такой степени чистоты можно получить путем восстановления BiF_5 водородом (сильно разбавленным углекислым газом) при температуре 80—150° в платиновой трубке.

BiF_3 применяют для получения BiF_5.

Свойства. Тяжелый кристаллический порошок; в чистом состоянии белого цвета, сырой продукт окрашен в серый цвет. В воде практически нерастворим.

Т. пл. 725—730°. *D* 8,3. Кристаллизуется в кубической системе в двух полиморфных формах.

Литература. Muir, Hoffmeister, Robb, J. Chem. Soc. (London), 39, 33 (1881); v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., 244, 344 (1940).

ПЯТИФТОРИСТЫЙ ВИСМУТ (ПЕНТАФТОРИД ВИСМУТА)

BiF_5

$$BiF_3 + F_2 = BiF_5$$

266,0 38,0 304,0

В лодочку из спекшегося глинозема или плавикового шпата помещают BiF_3; лодочку вдвигают при помощи никелевой проволоки (рис. 118) в трубку из спекшегося глинозема. Оба конца трубки снабжены медными колпачками, охлаждаемыми водой и уплотненными в местах соединений пицеином. Установку целесообразно конструировать таким образом, чтобы ее можно было поворачивать перпендикулярно к оси печи примерно на 90°. Фтор вводят через гибкий медный капилляр длиной 5 *м* и пропускают его через трубку со скоростью 20 *мл/мин*, причем печь нагревают до 550°. При 460° из лодочки начинает возгоняться BiF_5, осаждающийся в конце реакционной трубки в виде тонких белых игл длиной около 3 *мм*. Возгонку лучше всего проводить при 500°. При более высоких температурах она протекает настолько быстро, что ток BiF_5 направляется даже против струи фтора и осаждается в начале трубки.

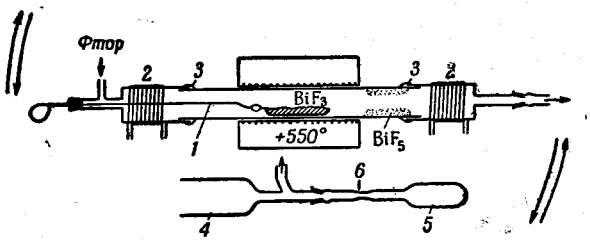


Рис. 118. Получение пятифтористого висмута.
1—никелевая проволока; *2*—медные колпачки; *3*—пицеин; *4*—стеклянный колпачок; *5*—ампула для хранения; *6*—место для запаивания.

По окончании фторирования ток фтора заменяют током двуокиси углерода или азота, не содержащего кислорода. В это время лодочку удаляют из реакционной трубки при помощи никелевой проволоки в направлении, противоположном направлению струи газа, и укрепляют ее в медном колпачке. Задний медный колпачок заменяют стеклянным (рис. 118). После этого установку поворачивают на 90° так, чтобы конец установки оказался внизу, а вход газа наверху. Длинной никелевой проволокой, находящейся в реакционной трубке, разрыхляют перепутавшиеся игольчатые кристаллы BiF_5, причем они падают через стеклянный колпачок в ампулу; последнюю затем запаивают.

Для анализа навеску препарата восстанавливают в платиновой трубке при температуре 80—150° в течение часа водородом, сильно разбавленным двуокисью углерода, и повторно взвешивают образовавшийся BiF_3.

Свойства. Белые очень чувствительные к влаге кристаллы; во влажном воздухе BiF_5 тотчас же окрашивается в цвет от желтого до коричневого. С водой иногда взаимодействует с появлением пламени, при этом образуется озон и BiF_3. Выше 50° реагирует с парафиновым маслом.

Температура возгонки около 550°. Кристаллизуется, повидимому, в ромбической системе.

Литература. v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., 244, 344 (1940).

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ УГЛЕРОД (ТЕТРАФТОРИД УГЛЕРОДА)

CF_4

II. $C+2F_2=CF_4$

12,01 76,0 88,01

Норит или сажу, не содержащие газов, помещают в никелевую лодочку и «сжигают» в токе фтора в установке, описанной при изложении синтеза шестифтористой серы (см. стр. 106). Чтобы реакция не протекала слишком бурно, необходимо наружное охлаждение.

Сырой продукт реакции CF_4 конденсируется в виде жидкости в кварцевой ловушке, погруженной в жидкий кислород. По окончании фторирования из продукта откачивают газы в течение приблизительно одного часа водоструйным насосом, не прекращая охлаждения ловушки. Таким путем удаляют большую часть растворенных газов. Затем продукт пропускают через несколько промывных склянок с пористыми стеклянными пластинками, наполненных 20%-ным раствором едкого кали, но не едкого натра; при этом поглощаются COF_2, SiF_4 и HF. Далее CF_4 пропускают над фосфорным ангидридом и снова конденсируют жидким кислородом. Продукт подвергают тщательной фракционированной перегонке, чтобы отделить высшие гомологи (C_2F_6, C_3F_8). Наконец, масляным насосом откачивают в течение нескольких часов последние остатки растворенного в CF_4 воздуха; ловушку в это время охлаждают жидким кислородом, а еще лучше—свежеполученным жидким воздухом или жидким азотом.

После окончания стадии фторирования можно пользоваться стеклянной посудой.

II. $2CO+4F_2=2CF_4+O_2$

56,02 152,0 176,02 32,0

Получение CF_4 из CO и фтора имеет по сравнению с изложенным выше методом то преимущество, что таким путем можно получить CF_4, совершенно свободный от примеси высших гомологов. Метод получения аналогичен описанному на стр. 121 для COF_2. Чтобы получить хороший выход CF_4 при наименьшем выходе COF_2, необходимо, чтобы CO предварительно была нагрета до наивысшей возможной температуры (около 400°). Выход составляет 80—85%, считая на CO.

Дальнейшая переработка сырого CF_4 проводится, как описано выше. Степень чистоты препарата можно легко контролировать определением его точки плавления, так как последняя сильно снижается в случае наличия примеси растворенных в препарате воздуха или C_2F_6.

Продукт сохраняют в стеклянных колбах или в стальных баллонах. Применяется в качестве наполнителя для газовых термометров [W. Menzel, F. Mohry, Z. anorg. Chem., 210, 256 (1933)].

Свойства. Бесцветный газ, без запаха, термически очень стойкий. При комнатной температуре химически весьма инертен.

Т. пл. —183,6°; т. кип. —127,8°. $D_{ж}^{-183}$ 1,89; $D_{тв}^{-195}$ 1,98.

Литература. I. Buff O., Keim R., Z. anorg. Chem., 192, 249 (1930); Ruff O., Keim R., ibid., 201, 255 (1931).

II. Kwasnik W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **23**, 168.

ФТОРОФОРМ

CHF_3

I. $CHJ_3+3HgF=CHF_3+3HgJ$

393,75 658,83 70,02 982,56

CHJ_3, HgF и порошкообразный плавиковый шпат (в качестве разбавляющего вещества) перетирают вместе в соотношении 20 : 33,4 : 40 и помещают в стеклянную колбу емкостью 100 *мл*. К отводной трубке присоединяют газовую ловушку, погруженную в жидкий кислород и имеющую на конце осушительную трубку, наполненную фосфорным ангидридом.

Колбу нагревают, погружая ее в баню, наполненную серной кислотой. Приблизительно при 80° начинается реакция, причем температура повышается (в результате выделения теплоты реакции) приблизительно до 150°. В газовой ловушке конденсируется сырой, окрашенный иодом CHF_3.

По окончании реакции продукт подвергают фракционированной перегонке; фракция, отгоняющаяся при температуре бани между —40 и —30°, представляет собой практически чистый CHF_3. Его промывают 2 н. раствором едкого натра и высушивают над фосфорным ангидридом. Выход 45%.

II. $CHCl_3+3HF=CHF_3+3HCl$

119,39 60,03 70,02 109,41

В автоклав с мешалкой, изготовленный из нержавеющей стали VA и снабженный железным обратным холодильником, помещают 360 $CHCl_3$ и 600 *г* $SbCl_5$ (катализатор) и вводят под давлением 200 *г* безводного HF. Автоклав нагревают в течение $1^1/_2$ часа при 130°, причем давление в нем повышается до 75 *ати*. При помощи вентиля, имеющегося над обратным холодильником, давление постепенно понижа-

ют. Отходящие газы последовательно пропускают через ледяную воду, раствор едкого натра, трубку с фосфорным ангидридом и затем подвергают фракционированной перегонке.

Реакцию можно повторить несколько раз без смены катализатора: каждый раз в автоклав вводят 360 *г* $CHCl_3$ и 60 *г* HF. Выход 95%.

Этот метод фторирования, при котором образующееся промежуточное соединение $SbF_3Cl_2 \cdot 2HF$ действует как катализатор, может быть применен во многих других случаях, например при получении $CClF_3$, CCl_2F_2, $C_2Cl_3F_3$, $C_2Cl_2F_4$ и $C_2HCl_3F_2$.

Продукт можно сохранять в стеклянных колбах или в газометре над водой.

Синоним. Трифторметан.

Свойства. Бесцветный газ, термически устойчивый до 1150°. Чрезвычайно устойчив также и химически. Т. пл. —160°; т. кип. —84,4°. $D_ж^{-100}$ 1,52; $D_{тв}$ 1,935.

Литература. I. Ruff O., Ber. dtsch. chem. Ges., 69, 299 (1936).

II. Whallay B., J. Soc. Chem. Ind., London, 66, 429 (1947).

ФТОРОКИСЬ УГЛЕРОДА

COF_2

I. $$CO + F_2 = COF_2$$

[28,01 38,0 66,01

В качестве реакционного сосуда служит медный цилиндр с находящейся внизу отвинчивающейся горелкой. Два смотровых окна из кварцевых пластинок, укрепленных на концах медных трубок длиной по 30 *см* и уплотненных при помощи резиновых колец позволяют наблюдать за пламенем. Сосуд обертывают тряпками или бинтами, чтобы его стенки можно было хорошо смачивать стекающей сверху холодной водой. Реакционные газы охлаждаются, проходя через короткий холодильник. К концу установки присоединены две кварцевые ловушки, погруженные в жидкий кислород (рис. 119).

Окись углерода очищают, пропуская ее через раствор пирогаллола и концентрированную серную кислоту; затем газ проходит через трубку с фосфорным ангидридом и через реометр. В систему должен быть включен буферный сосуд, дающий возможность в случае возникновения избыточного давления своевременно заметить закупорку установки.

Фтор получают непосредственно из электролизера и пропускают для очистки от HF через железный змеевик, охлаждаемый сухим льдом до —78°.

При проведении синтеза сначала через всю установку пропускают фтор. После того как отходящие газы уже перестают зажигать газовую горелку или пропитанную керосином тряпочку, горелку быстро отвинчивают и зажигают струю CO. Уменьшив величину пламени, горелку снова ввинчивают в реакционный сосуд, чтобы CO продолжала далее гореть в струе фтора. После этого подачу CO и фтора регулируют таким образом, чтобы фтор все время был в избытке. При нагрузке на электролизер 10 *а* следует подавать 2,5 *л* CO в час.

Пропускание газов в обратном порядке, т. е. струи фтора в атмосферу CO, связано с опасностью сильных взрывов, происходящих в том случае, если пламя случайно погаснет.

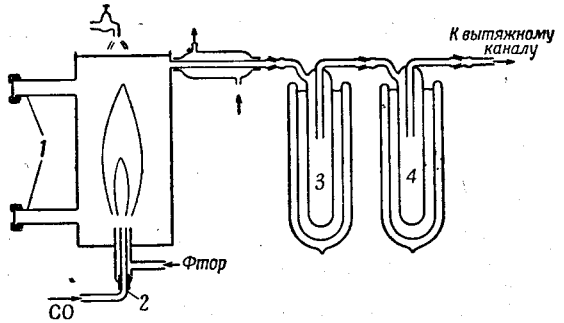


Рис. 119. Получение фторокиси углерода.
1—смотровые окна; *2*—винтовая нарезка; *3*, *4*—ловушки, погруженные в жидкий кислород.

В такой же установке можно получать и CF_4 (см. стр. 120). Для получения высокого выхода CF_4 окись углерода должна быть предварительно нагрета до 400°, что достигается проще всего нагреванием трубки, через которую поступает CO, бунзеновской горелкой.

Продукт, сконденсировавшийся в первой кварцевой ловушке при температуре жидкого кислорода, представляет собой частично твердое, частично жидкое вещество (CF_4). Чтобы выделить COF_2, продукт, из которого путем получасового откачивания водоструйным насосом при температуре —183° удалена большая часть растворенных газов (фтора и воздуха), перегоняют в маленький стальной баллон. Затем баллон быстро поворачивают вверх дном и при помощи масляного насоса отсасывают жидкую часть продукта (CF_4), в то время как твердый COF_2 остается в стальном баллоне. Эта операция продолжается около 2 мин. и дает COF_2 85%-ной чистоты. При наличии фильтра, пригодного для работы в условиях низких температур, отделение COF_2 от CF_4 можно осуществить при —183°. Наконец, продукт подвергают фракционированной перегонке в кварцевой установке. Таким путем получают 97%-ный препарат. COF_2 сохраняют в стальных баллонах.

II. COF_2 можно также получить совсем без примеси CF_4 по реакции BrF_3 с CO. Этот метод подробно описан ниже (см. синтез COBrF).

Для отделения COF_2 реакционный продукт, окрашенный бромом в желтоватый цвет, пропускают над порошкообразной сурьмой и затем снова конденсируют. После этого смесь подвергают фракционированной перегонке; чистый COF_2 перегоняется при атмосферном давлении при температуре между —85 и —60°. Этот метод очень удобен, так как он не требует почти никакого наблюдения.

Синонимы. Фторфосген, карбонилдифторид.

Свойства. Бесцветный газ, очень гигроскопичный, с резким удушливым запахом.

Т. пл. —114,0°; т. кип. —83,1°. $D_{ж}^{114}$ 1,139; $D_{тв}^{190}$ 1,388. При действии воды COF_2 немедленно подвергается гидролизу.

Литература. I. Ruff O., Miltschitzky G., Z. anorg. Chem., 221, 154 (1935); Kwasnik W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), 23, 168.

II. Kwasnik W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), 23, 242.

КАРБОНИЛХЛОРФТОРИД

COClF

$$ClF + CO = COClF$$

54,46 28,01 82,47

Через железный реакционный сосуд (рис. 120) пропускают одновременно струю ClF и струю CO при температуре —18°. CO всегда должна

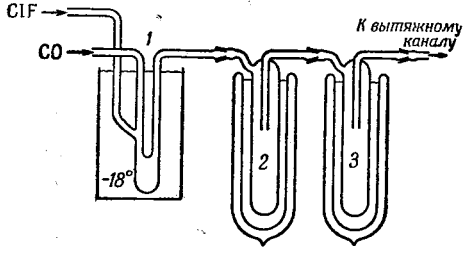


Рис. 120. Получение карбонилхлорфторида.

1—железный реакционный сосуд; *2*, *3*—кварцевые ловушки, погруженные в жидкий кислород

присутствовать в избытке. Чем медленнее проводится реакция, тем выше выход COClF. Образующиеся при реакции газы конденсируют в кварцевой ловушке при —183°. Вторая кварцевая ловушка служит для защиты от влаги воздуха.

После окончания реакции желтоватый продукт несколько раз пропускают над порошком сурьмы и, наконец, перегоняют над сурьмой. Получающийся конденсат имеет чисто белый цвет. Его подвергают фракционированной перегонке при атмосферном давлении, причем в первом погоне переходит COF_2, а в последнем— $COCl_2$. Главный погон (от —50 до —30°) представляет собой COClF. Путем многократной фракционированной перегонки можно получить COClF в совершенно чистом виде. Выход составляет 85—90%, считая на ClF.

Продукт лучше всего сохранять в кварцевых ампулах, погруженных в жидкий кислород. Можно сохранять его также и в стальных баллонах, изготовленных из стали V4A.

Синоним. Хлорфторфосген.

Свойства. COClF бесцветен. По запаху его трудно отличить от фосгена.

Т. пл. —148°; т. кип. —47,2°. $D_{ж}^{-78}$ 1,506; $D_{ж}^{0}$ 1,323; $D_{ж}^{18}$ 1,277.

Давление пара при 19° 12 *amu*, критическая температура 85°. При комнатной температуре COClF как в газообразном, так и жидком состоянии устойчив. Водой гидролизуется в течение получаса. Раствором едкого натра быстро и полностью поглощается с выделением тепла. Стекло под действием продукта сохраняет устойчивость в течение многих недель, однако покрывается матовым налетом. Кварц устойчивее, чем стекло, однако и он также медленно мутнеет. Ртуть взаимодействует с COClF. Резина после недельного воздействия на нее COClF немного твердеет. Значительной стойкостью по отношению к COClF отличаются стали марок V4A и V2A, латунь и алюминий; средней стойкостью обладают никель, монель-металл, олово, цинк и сплав электрон; незначительную стойкость по отношению к COClF проявляют железо, медь, платина и серебро.

Литература. Kwasnik W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), 23, 242.

КАРБОНИЛБРОМФТОРИД

COBrF

$$BrF_3 + 2CO = COBrF + COF_2$$

136,92 56,02 126,93 66,01

В железный промывной сосуд (рис. 121) с навинчивающейся крышкой помещают BrF_3, крышку завинчивают и сосуд охлаждают ледя-

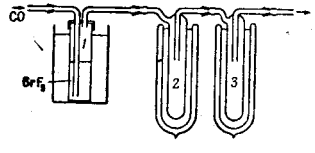


Рис. 121. Получение карбонилбромфторида и фторокиси углерода.

1—железный сосуд, охлаждаемый ледяной водой; *2*, *3*—ловушки, погруженные в жидкий кислород.

ной водой. К реакционному сосуду присоединяют две кварцевые ловушки, охлаждаемые

жидким кислородом. Первая ловушка, как всегда, служит для конденсации продукта, а вторая—для защиты от влаги и воздуха. Через BrF_3 пропускают пузырьки CO, предварительно промытой раствором пирогаллола и концентрированной серной кислотой, высушенной над фосфорным ангидридом. Реакция протекает с разогреванием. Ток CO регулируют таким образом, чтобы BrF_3 имел температуру от +8 до +30°. При большем охлаждении BrF_3 замерзает, при слишком высокой температуре реакция протекает со взрывом. Продукт реакции, конденсирующийся в первой ловушке, окрашен в желтоватый цвет. По окончании реакции его пропускают над порошкообразной сурьмой для удаления брома и затем подвергают фракционированной перегонке в кварцевой установке. Первый погон, отгоняющийся в интервале между —85 и —60°, представляет собой чистый COF_2 (см. стр. 122). Между —30 и —15° перегоняется COBrF. Путем повторной фракционированной перегонки можно получить COBrF в совершенно чистом виде. Выход превышает 90%, считая на BrF_3.

Лучше всего COBrF сохранять в кварцевых ампулах, погруженных в жидкий кислород; можно его сохранять и в кварцевых сосудах или баллонах из нержавеющей стали V2A при комнатной температуре, однако при таком хранении продукт окрашивается в желто-бурый цвет и перед употреблением его приходится снова перегонять.

Синоним. Бромфторфосген.

Свойства. Бесцветный газ.

Т. пл. —120°; т. кип. —20,6°. Давление пара при 18° 3,56 *amu*. Критическая температура 124°; критическое давление около 60 *amu*. $D^0_ж$ 1,944.

Газообразный COBrF до 125° термически устойчив. Жидкий COBrF при комнатной температуре постепенно разлагается. Взаимодействие с водой приводит к гидролизу с образованием $CO_2+HBr+HF$; реакция протекает количественно в течение примерно 30 мин. Раствором едкого натра COBrF быстро поглощается; на стекло это соединение не действует в продолжение долгого времени. Резина при действии жидкого COBrF чернеет и становится хрупкой. Железо и ртуть взаимодействуют с COBrF.

Запах COBrF похож на запах фосгена. Однако при некотором навыке его запах можно отличить от запаха фосгена.

Литература. Kwasnik W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), 23, 242.

КАРБОНИЛИОДФТОРИД

COJF

$$JF_5+3CO=COJF+2COF_2$$

221,94 84,03 173,92 132,02

Во вращающийся автоклав емкостью 1 *л* помещают 50 *г* JF_5. Затем в него нагнетают из стального баллона CO до давления 120 *amu* и в течение недели вращают автоклав в наклонном положении. После этого выпускают газы, находящиеся в автоклаве, до установления в нем атмосферного давления. При этом улетучиваются COF_2 и избыток CO. К вентилю автоклава присоединяют газовую ловушку, погруженную в жидкий кислород, содержащую небольшое количество порошкообразной сурьмы, и в течение часа откачивают газ из автоклава, поддерживая остаточное давление приблизительно 200 *мм* рт. ст. При этом COJF отгоняется и конденсируется в ловушке. Автоклав можно снова наполнить окисью углерода без дополнительной загрузки JF_5.

Собравшийся в ловушке конденсат перегоняют над находящейся в ней порошкообразной сурьмой. При температуре до —15° отгоняется небольшое количество COF_2. В дальнейшем перегонку во избежание разложения COJF продолжают при пониженном давлении (около 300 *мм* рт. ст.). От —15 до +20° перегоняется COJF. Полученный продукт вторично перегоняют над сурьмой при пониженном давлении. Выход 12%, считая на JF_5. Главными продуктами этой реакции являются иод и COF_2.

COJF можно сохранять только в кварцевых ампулах, погруженных в сухой лед или, лучше, в жидкий кислород.

Синоним. Иодфторфосген.

Свойства. Чистый COJF бесцветен. Он имеет удушливый запах, похожий на запах COBrF, но заметно отличающийся от запаха $COCl_2$.

Т. пл. от —90 до—91°; т. кип. 23,4° (с разложением). $D^0_ж$ 2,618; D^{16} 2,470.

Начиная от —20° и выше COJF заметно разлагается с выделением иода. Газообразный COJF также разлагается при комнатной температуре. Под действием воды COJF (как и COBrF) медленно гидролизуется; едкий натр поглощает его полностью. Кварц и стекло при комнатной температуре при соприкосновении с жидким COJF покрываются желтым налетом.

Литература. Kwasnik W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), 23, 242.

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

SiF_4

I. $$2CaF_2+2H_2SO_4=2CaSO_4+4HF$$

156,16 196,16 272,28 80,04

$$4HF+SiO_2=SiF_4+2H_2O$$

80,04 60,05 104,06 36,03

С целью удаления карбоната растертый в порошок плавиковый шпат выпаривают с HF досуха в платиновой чашке.

Реакцию проводят в установке, изготовленной только из стеклянных частей (рис. 122).

В реакционной колбе на песчаной бане слабо нагревают смесь эквивалентных количеств истертого в порошок плавикового шпата и концентрированной H_2SO_4 со взятым в избытке самым чистым (99,9%-ным) кварцевым песком. Выделяющийся SiF_4 проходит через поставленный наклонно водяной холодильник, через ловушку, охлаждаемую смесью сухого льда с ацетоном (для улавливания возможной примеси HF), и конденсируется в ловушке, охлаждаемой жидким кислородом. Для предотвращения доступа влаги из воздуха присоединяют трубку с фосфорным ангидридом.

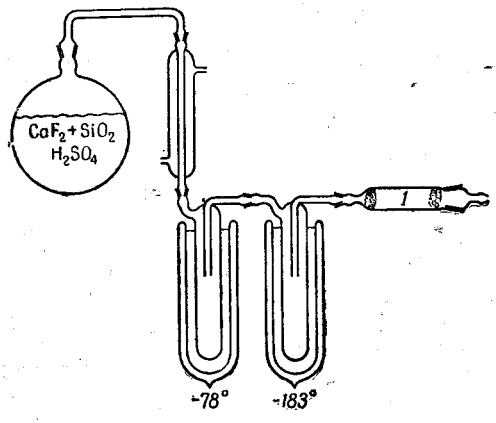


Рис. 122. Получение четырехфтористого кремния.
1—трубка с фосфорным ангидридом.

Продукт можно очистить возгонкой в закрытом стеклянном сосуде или перегонкой при слегка повышенном давлении, причем начальный и конечный погоны следует отбросить.

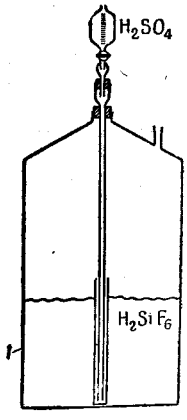


Рис. 123. Получение четырехфтористого кремния.
1—железный сосуд.

II. $\underset{144,11}{H_2SiF_6}$ (+ концентрированная H_2SO_4) = $\underset{104,09}{SiF_4}$ + $\underset{40,02}{2HF}$

Упомянутую выше (см. метод I) стеклянную колбу заменяют железным реакционным сосудом (рис. 123). В сосуд из сварочного железа к содержащейся в нем в количестве 1 *л* 60%-ной H_2SiF_6 приливают по каплям через железную капельную воронку, вставленную при помощи резиновой пробки в железную трубку воронки, 2 *л* концентрированной H_2SO_4. Трубка капельной воронки погружена в заваренную снизу железную трубку, из которой наверху через край переливается серная кислота. HF, образующийся при реакции, полностью поглощается концентрированной H_2SO_4.

Продукт можно сохранять в стеклянной колбе с краном, в газометрах над ртутью или концентрированной серной кислотой, а также в стальных баллонах.

Свойства. Бесцветный сильно гигроскопичный газ; образует во влажном воздухе густой туман; водой быстро разлагается; почти не действует на смазку кранов.

Т. возг. —95,7°; т. пл. —90,2° (под давлением). $D_ж^{78}$ 1,590. Критическая температура —1,5°; критическое давление 50 *amu*.

Литература. I. Lebouché L., Fischer W., Biltz W., Z. anorg. Chem., **207**, 64 (1932); Ruff O., Ascher E., ibid., **196**, 413 (1931).

II. Söll J., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **23**, 257.

ТРИФТОРСИЛАН
$SiHF_3$

$$\underset{541,88}{4SiHCl_3}+\underset{371,7}{3TiF_4}=\underset{344,40}{4SiHF_3}+\underset{569,19}{3TiCl_4}$$

Смесь $SiHCl_3$ с TiF_4 нагревают в автоклаве в масляной бане до 100—200° в течение 18 час. Эту реакцию можно проводить также и в запаянных трубках. По охлаждении образовавшиеся газы медленно выпускают из автоклава и конденсируют в кварцевой или стеклянной ловушке, погруженной в жидкий кислород. Продукт подвергают фракционированной перегонке.

Остаток в автоклаве состоит из TiF_4 и $TiCl_4$.

Поскольку чистый $SiHF_3$ медленно разлагается уже при комнатной температуре, сохранять его рекомендуется при температуре сухого льда или жидкого кислорода.

Синоним. Силикофтороформ.

Свойства. Мол. вес 86,07. Бесцветный горючий газ; образует с воздухом взрывчатую газовую смесь. $SiHF_3$ при комнатной температуре термически не вполне устойчив. При нагревании до 400° быстро разлагается на водород, кремний и SiF_4. Водой гидролизуется. Разлагает спирт и эфир; восстанавливает азотную кислоту.

Т. пл. —110°; т. кип. —80°.

Литература. Ruff O., Albert C., Ber. dtsch. chem. Ges., **38**, 56 (1905).

ГЕКСАФТОРОКРЕМНИЕВАЯ КИСЛОТА
H_2SiF_6

$$\underset{120,06}{6HF}+\underset{60,09}{SiO_2}=\underset{144,11}{H_2SiF_6}+\underset{36,04}{2H_2O}$$

I. В железный сосуд наливают 70—95%-ную плавиковую кислоту, к которой предварительно добавляют небольшое количество H_2SiF_6. Затем

в смесь прибавляют порциями мелкорастертый кварц (99,9%-ной чистоты) до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Чтобы реакция не протекала слишком бурно, сосуд охлаждают льдом. Предварительное добавление H_2SiF_6 необходимо для спокойного начала реакции. После окончания реакции избытку кварцевого порошка дают отстояться и декантируют 60—70%-ную H_2SiF_6. Продукт лучше всего сохранять в железных сосудах. Высокопроцентная H_2SiF_6 затвердевает при 19°, причем выкристаллизовывается ее дигидрат. Для опоражнивания железного сосуда необходимо слегка подогреть его до расплавления кристаллов.

Другие методы получения. II. H_2SiF_6 может быть получена пропусканием SiF_4 в воду. III. Она может быть также получена действием концентрированной H_2SO_4 на $BaSiF_6$.

Продукт находит применение для получения фторосиликатов и SiF_4.

Синонимы. Фторокремниевая кислота; кремнефтористоводородная кислота; кремнеплавиковая кислота.

Свойства. H_2SiF_6—бесцветная жидкость, в безводном состоянии разлагается на 50% уже при комнатной температуре с образованием SiF_4 и HF. Ее удается перегонять без разложения лишь в виде 13,3%-ного водного раствора. Водный раствор H_2SiF_6 не разъедает стекло. D водных растворов при 17,5°: 6%-ного—1,049, 20%-ного — 1,173, 34%-ного—1,314.

Литература. I. Söll J., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **23**, 257.

II. Hempel W., Ber. dtsch. chem. Ges., **18**, 1438 (1885).

III. Baur E., Glaessner A., Ber. dtsch. chem. Ges., **36**, 4215 (1903).

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ (ТЕТРАФТОРИД ГЕРМАНИЯ)

GeF_4

$$BaGeF_6 = GeF_4 + BaF_2$$

323,96 148,60 175,36

В платиновой чашке из GeO_2, растворенной в плавиковой кислоте, осаждают хлористым барием комплексную соль $BaGeF_6$. Кристаллический осадок промывают, высушивают и нагревают в токе сухого азота в кварцевой трубке. Выделение GeF_4 начинается при 500°, а при 700° оно протекает весьма энергично. Установка такая же, как для получения SF_6 (см. стр. 103). Постепенно температуру доводят до 1000°. Отходящие реакционные газы пропускают через кварцевую ловушку, охлаждаемую жидким кислородом, в которой GeF_4 оседает в виде твердого вещества. Затем продукт подвергают фракционированной перегонке в кварцевой установке. В первом погоне отходит SiF_4. Выход 87%.

Продукт сохраняют в стеклянных колбах или, лучше, в компримированном состоянии в кварцевых ампулах.

Свойства. Бесцветный газ, термически устойчивый до 1000°; сильно дымит на воздухе; отличается удушливым чесночным запахом, поражает дыхательные органы и вызывает хрипоту. При действии воды гидролизуется с образованием GeO_2 и H_2GeF_6. GeF_4 взаимодействует со ртутью. На стекло в абсолютно сухом виде не действует, но действует на смазку кранов.

Т. пл. —15°; т. кип. —36,5°. $D_ж^0$ 2,162; $D_г^{195}$ 3,148.

Литература. Dennis L. M., Laubengayer A. W., Z. phys. Chem., **130**, 520 (1927); Dennis L. M., Z. anorg. Chem., **174**, 119 (1928); Le Boucher L., Fischer W., Biltz W., ibid., **207**, 65 (1932).

ДВУФТОРИСТОЕ ОЛОВО (ДИФТОРИД ОЛОВА)

SnF_2

$$SnO + 2HF = SnF_2 + H_2O$$

134,7 40,02 156,70 18,02

В платиновой чашке растворяют SnO в 40%-ной плавиковой кислоте и досуха выпаривают продукт реакции без доступа воздуха.

Свойства. Бесцветные призмы; растворяются в воде, образуя прозрачный раствор. Кристаллизуется в моноклинной системе.

Литература. Gay-Lussac J. L., Thénard L. J., Mém. phys. Chim., 2, 317 (1809).

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЕ ОЛОВО (ТЕТРАФТОРИД ОЛОВА)

SnF_4

$$SnCl_4 + 4HF = SnF_4 + 4HCl$$

260,53 80,04 194,70 145,87

К двойному против теоретического количеству безводного HF, как описано при изложении синтеза четырехфтористого титана (стр. 136), прибавляют по каплям $SnCl_4$. При этом образуется соединение $SnCl_4 \cdot SnF_4$. К реакционному сосуду сверху присоединяют медный обратный холодильник; через обратный холодильник пропускают охлаждающую смесь и перегоняют продукт реакции со взятым в избытке HF до прекращения выделения HCl, затем через наклонный холодильник отгоняют HF и реакционный сосуд нагревают до 130—220°. При этом происходит расщепление $SnCl_4 \cdot SnF_4$ и $SnCl_4$ отгоняется. Потом на реакционный сосуд надевают шлем и SnF_4 возгоняют при температуре красного каления. Нисходящий конец шлема целесообразно покрыть влажной асбесто-

вой бумагой. Полученный SnF_4 быстро переносят в закрывающиеся железные или медные сосуды.

Свойства. Белая как снег лучистая кристаллическая масса, чрезвычайно гигроскопичная; растворяется в воде с сильным шипением.

Т. возг. 705°. D^{19} 4,78.

Литература. Ruff O., Plato W., Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 673 (1904).

ДВУФТОРИСТЫЙ СВИНЕЦ (ДИФТОРИД СВИНЦА)

PbF_2

$$PbCO_3+2HF=PbF_2+H_2O+CO_2$$
$$267{,}22 \quad 40{,}02 \quad 245{,}21 \quad 18{,}02 \quad 44{,}01$$

К плавиковой кислоте, находящейся в свинцовой или платиновой чашке, добавляют по частям $PbCO_3$, не содержащий нитрата и ацетата. Плавиковую кислоту следует брать в избытке. Смесь нагревают в течение приблизительно одного дня, пока не прекратится выделение CO_2. После этого избыток раствора кислоты сливают, а остаток выпаривают досуха на электрической плитке. Затем продукт реакции для разрушения гидрофторида свинца быстро расплавляют в платиновой чашке, поставленной на несколько минут на нагретую до красного каления электрическую плитку.

В качестве исходного вещества для получения PbF_2 вполне можно использовать и $Pb(OH)_2$; менее пригодна для этой цели PbO из-за обычной невысокой степени чистоты.

Свойства. Белый кристаллический порошок.

Т. пл. 824°; т. кип. 1293°. D 8,24.

Растворимость в воде при 0° 0,057 *г*; при 20° 0,065 *г*; при 26,6° 0,068 *г* в 100 *г* воды. В присутствии HNO_3 или нитратов растворимость возрастает.

PbF_2 диморфен; ромбический α-PbF_2 (типа хлористого свинца) превращается выше 316° в кубический β-PbF_2 (типа плавикового шпата).

Литература. Ruff O., Die Chemie des Fluors, Springer, Berlin, 1920, S. 33.

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ СВИНЕЦ (ТЕТРАФТОРИД СВИНЦА)

PbF_4

$$PbF_2+F_2=PbF_4$$
$$245{,}21 \quad 38{,}0 \quad 283{,}21$$

PbF_2 фторируют при 300° в описанной при изложении синтеза BiF_2 установке (стр. 119), в лодочке из спекшегося глинозема. Сначала фтор разбавляют двуокисью углерода или азотом, затем медленно увеличивают содержание фтора в газовой смеси; одновременно температуру постепенно повышают до 550°. При этом PbF_4 остается в лодочке в виде белых кристаллов длиной 1—2 *мм* и лишь незначительная его часть улетучивается.

По окончании фторирования PbF_4 вместе с лодочкой помещают в надетый стеклянный колпачок и здесь содержащееся в лодочке вещество сцарапывают при помощи никелевой проволоки. Стеклянные ампулы с кристаллами тотчас же запаивают.

Свойства. Белое кристаллическое вещество, очень чувствительное к действию влаги; на влажном воздухе тотчас же окрашивается в бурый цвет (PbO_2).

Т. пл. около 600°. D 6,7. Кристаллизуется в тетрагональной системе.

Литература. v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., **244**, 339 (1940).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ БОР (ТРИФТОРИД БОРА)

BF_3

I. $$KBF_4+2B_2O_3=BF_3+KF\cdot B_4O_6$$
$$125{,}92 \quad 139{,}28 \quad 67{,}82 \quad 197{,}38$$

Смесь 80 *г* высушенного или, лучше, плавленого KBF_4 и 30 *г* B_2O_3 медленно нагревают приблизительно до 600° в запаянной с одной стороны, наклонно поставленной железной трубке длиной 40 *см* и диаметром 3 *см*. Железная трубка закрыта фланцем (с медным кольцом в качестве уплотнения). Через отверстие во фланце проходит железная трубка диаметром около 10 *мм*. К этой трубке присоединена осушительная трубка, наполненная для защиты от пыли стеклянной ватой. За этой трубкой следует стеклянная или кварцевая газовая ловушка, погруженная в жидкий кислород и служащая конденсационным сосудом. К концу установки присоединена осушительная трубка, наполненная свежеобезвоженным фтористым калием. Выход 17 *г* BF_3. Для очистки полученный препарат подвергают фракционированной перегонке.

II. $$6NaBF_4+B_2O_3+6H_2SO_4=8BF_3+$$
$$658{,}92 \quad 69{,}64 \quad 588{,}48 \quad 542{,}56$$
$$+6NaHSO_4+3H_2O$$
$$720{,}42 \quad 54{,}06$$

В литровую стеклянную колбу со шлифом (рис. 124) загружают 300 *г* $NaBF_4$, 50 *г* B_2O_3 и 300 *мл* концентрированной H_2SO_4 и смесь осторожно нагревают до начала выделения газов. После этого нагревание можно усилить. Образующийся газ проходит через холодиль-

ник, затем через поглотительную трубку, заполненную B_2O_3 со стеклянной ватой, и конденсируется в газовой ловушке, охлажденной до —183°. Осушительная трубка с фтористым калием в конце установки защищает продукт реакции от проникновения влаги из воздуха.

Этот метод получения имеет то преимущество, что остающиеся в колбе продукты реакции растворимы в воде и поэтому реакционный сосуд легко отмывается.

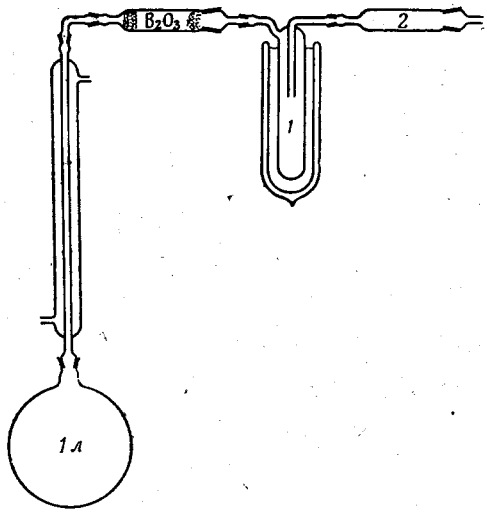


Рис. 124. Получение трехфтористого бора.

1—ловушка, погруженная в жидкий кислород; *2*—трубка с фтористым калием.

Другие методы получения. III. Трехфтористый бор можно получить путем термического разложения борофторидов диазония [G. Balz, G. Schiemann, Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 1186 (1927)].

IV. 40 *г* KBF_4 с 8 *г* B_2O_3 и 120 *мл* концентрированной H_2SO_4 нагревают в снабженной шлифом стеклянной колбе (емкостью 300 *мл*) на песчаной бане до 270° [P. Baumgarten, H. Henning, Ber. dtsch. chem. Ges., **72**, 1747 (1931)].

Ранее применявшийся метод получения BF_3 из CaF_2 менее пригоден, так как выходы очень невелики и продукт загрязнен примесью SiF_4.

Продукт сохраняют в стеклянных сосудах над ртутью или в стальных баллонах.

Трехфтористый бор применяют в качестве катализатора в органических синтезах.

Свойства. Бесцветный газ с удушливым запахом; дымит во влажном воздухе, термически очень устойчив.

Т. пл. —128°; т. кип. —101°; критическая температура —12,25°. Критическое давление 49,2 *атм*. $D_{ж}^{-123}$ 1,769; $D_{тв}^{-150}$ 1,87.

Гидролизуется водой с образованием H_3BO_3 и HBF_4. Разъедает резину, поэтому при получении BF_3 необходимо по возможности избегать применения резиновых пробок и трубок.

Литература. I. Hellriegel W., Ber. dtsch. chem. Ges., **70**, 689 (1937).

II. Booth H. S., Willson K. S., J. Am. Chem. Soc., **57**, 2273 (1935).

ТЕТРАФТОРОБОРНАЯ КИСЛОТА

HBF_4

$$H_3BO_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O$$

61,84 80,04 87,82 54,06

В железном сосуде к 70—90%-ной плавиковой кислоте добавляют по частям H_3BO_3 в количестве, немногим большем теоретического. Реакция протекает с сильным выделением тепла. По окончании реакции избытку H_3BO_3 дают отстояться и декантируют чистую HBF_4.

Продукт сохраняют в стеклянных сосудах.

Применяется для получения фтороборатов.

Синоним. Борофтористоводородная кислота.

Свойства. Бесцветная жидкость; при комнатной температуре не действует на стекло. При нагревании с водой разлагается с образованием оксофтороборных кислот. HBF_4 ядовита; даже при большом разведении она задерживает брожение.

Литература. Mathers, Stewart, Housemann, Lee, J. Am. Chem. Soc., **37**, 1516 (1915); Fichter F., Thiele K., Z. anorg. Chem., **67**, 302 (1910).

ТЕТРАФТОРОБОРАТ НАТРИЯ

$NaBF_4$

$$2H_3BO_3 + 8HF + Na_2CO_3 = 2NaBF_4 + 7H_2O + CO_2$$

123,68 160,08 106,0 219,64 126,14 44,01

В платиновой чашке к 25 *г* 40%-ной плавиковой кислоты добавляют при охлаждении льдом 6,2 *г* H_3BO_3. Затем смесь оставляют стоять в течение 6 час. при комнатной температуре, после чего снова охлаждают льдом и добавляют к ней 5,3 *г* безводного Na_2CO_3. Раствор упаривают до начала кристаллизации. Соль можно перекристаллизовать из воды и получить таким путем прекрасные большие монокристаллы. $NaBF_4$ высушивают в вакууме.

Синонимы. Борофторид натрия, борофторат натрия.

Свойства. Мол. вес 109,815. Бесцветная соль, кристаллизуется без воды в виде прозрачных прямоугольных на концах скошенных призм. На стекло, если последнее совершенно сухо, не действует. В воде соль легко растворима. Ромбические кристаллы, изодиморфные с $NaClO_4$.

Литература. Balz G., Wilke-Dörfurt E., Z. anorg. Chem., **159**, 197 (1927).

ТЕТРАФТОРОБОРАТ КАЛИЯ
KBF_4

$$H_3BO_3+4HF+KOH=KBF_4+4H_2O$$
61,82 80,04 56,11 125,92 72,08

К 25 *г* 40%-ной фтористоводородной кислоты, находящейся в охлаждаемой льдом платиновой чашке, прибавляют 6,2 *г* H_3BO_3. Затем смесь оставляют стоять в течение 6 час. при комнатной температуре, после чего снова охлаждают льдом и добавляют к ней при помешивании 5 н. раствор KOH до изменения окраски метилоранжа. KBF_4 выпадает в виде кристаллов. Маточный раствор декантируют, кристаллы промывают с декантацией и высушивают в вакууме. Выход 90%.

KBF_4 применяют для получени BF_3.

Синонимы. Борофторид калия, борофторат калия.

Свойства. Белая не гигроскопичная кристаллическая соль.

Т. пл. 530°. D_4^{20} 2,505. Растворимость: при 20° 0,45 *г*, при 100° 6,3 *г* в 100 *мл* воды. Соль диморфна, кристаллизуется в виде ромбических бипирамид и кубов (температура перехода 276—280°).

Литература. Vorländer D., Hollatz J., Fischer J., Ber. dtsch. chem. Ges., 5, 535 (1932).

НИТРОЗИЛТЕТРАФТОРОБОРАТ
$NOBF_4$

$$2HBF_4+N_2O_3=2NOBF_4+H_2O$$
175,68 76,02 233,66 18,02

В платиновую чашку наливают высококонцентрированную HBF_4 (стр. 000) и пропускают через нее сухой N_2O_3 (полученный из концентрированной азотной кислоты и As_2O_3) до тех пор, пока содержимое чашки не застынет в виде густой массы и не перестанет поглощаться N_2O_3. Прозрачные кристаллы отсасывают через платиновый фильтровальный тигель и отжимают. Маточный раствор выпаривают в платиновой чашке до появления густых белых паров и снова пропускают через него N_2O_3. Таким путем получают добавочное количество кристаллического осадка.

Отфильтрованный $NOBF_4 \cdot H_2O$ высушивают в течение 2 суток в вакууме над фосфорным ангидридом. Затем его переносят в толстостенный сосуд и вводят при температуре —15° жидкий N_2O_3. Через несколько часов сосуд открывают и избыток N_2O_3 улетучивается. Наконец, препарат высушивают в течение нескольких суток в вакууме над фосфорным ангидридом и окисью кальция.

Чтобы получить $NOBF_4$ наивысшей чистоты, продукт возгоняют в вакууме при давлении 0,01 *мм* рт. ст. В качестве сосуда для возгонки можно пользоваться закрытой с одной стороны трубкой из иенского стекла, в которую сверху подвешивают водяной холодильник. Сбоку имеется отводная трубка, присоединенная к ртутному насосу. Нагревание производят при помощи парафиновой бани (до 200—250°). На холодильнике в виде бесцветных твердых кристаллических корок осаждается $NOBF_4$, который можно отделить соскабливанием.

Продукт можно сохранять в стеклянных сосудах. Его используют для получения NOF.

Синоним. Нитрозилборофторид.

Свойства. Мол. вес 116,83. Бесцветные гигроскопические листочки с двойным лучепреломлением разлагаются водой с выделением окислов азота. На стекло в сухом состоянии не действует.

D_4^{25} 2,185. Кристаллизуется в ромбической системе.

Литература. Wilke-Dörfurt E., Balz G., Z. anorg. Chem., 159, 219 (1927); Balz G., Mailänder E., ibid., 217, 162 (1934).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ (ТРИФТОРИД АЛЮМИНИЯ)
AlF_3

$$(NH_4)_3AlF_6=AlF_3+3NH_4F$$
195,09 83,97 111,12

Соль $(NH_4)_3AlF_6$ прокаливают до постоянного веса в платиновой лодочке в токе азота при температуре красного каления. При обезвоживании $AlF_3 \cdot 3H_2O$ получается AlF_3, загрязненный окислом.

Свойства. Белый порошок, мало растворимый в воде, кислотах и щелочах; устойчив даже при выпаривании с серной кислотой; под действием водяных паров при 300—400° подвергается гидролизу.

Растворимость: при 25° 0,559 *г* в 100 *мл* воды.

Т. пл. >1260°; т. возг. 1260°. *D* 2,882. Кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. Biltz W., Rahlfs E., Z. anorg. Chem., 166, 370 (1927).

ГЕКСАФТОРОАЛЮМИНАТ АММОНИЯ
$(NH_4)_3AlF_6$

$$6NH_4F+Al(OH)_3=(NH_4)_3AlF_6+3NH_4OH$$
222,24 78,00 195,09 105,15

В горячий, довольно концентрированный раствор NH_4F порциями вносят свежеосажденную $Al(OH)_3$. При выпаривании образуется студенистый легко выпадающий осадок. Последний отделяют декантацией или отсасыванием, промывают смесью спирта с водой и высушивают при 105°.

Применяется для получения фтористого алюминия.
Синоним. Аммониевый криолит.
Свойства. Белый мелкокристаллический порошок, термически стойкий выше 100°; в воде легко растворим; на стекло не действует.
D 1,78. Кристаллизуется в кубической системе.
Литература. v. Helmolt H., Z. anorg. Chem., **3**, 127 (1893); Petersen E., J. prakt. Chem., (2) **40**, 55 (1889).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ГАЛЛИЙ (ТРИФТОРИД ГАЛЛИЯ)

GaF_3

GaF_3 получают термическим разложением гексафторогаллата аммония:

$$(NH_4)_3[GaF_6] = GaF_3 + 3NH_4F$$
$$237{,}84 \qquad 126{,}72 \quad 111{,}12$$

$(NH_4)_3[GaF_6]$ нагревают несколько часов при 400° в лодочке из спекшегося глинозема, помещенной в никелевую трубку, пропуская через последнюю ток фтора.

Обезвоживанием $GaF_3 \cdot 3H_2O$ как в вакууме, так и в токе фтора получить GaF_3 без примеси окисла не удается.

Свойства. Бесцветное соединение, устойчивое к холодной и горячей воде. В воде GaF_3 (в противоположность $GaF_3 \cdot 3H_2O$) растворим очень мало. В токе азота возгоняется без разложения при температуре выше 800°.
Т. пл. $>1000°$; т. кип. $\sim 950°$. $D \sim 3$; после нагревания в токе фтора до 630°. *D* 4,47. Растворимость в 100 *мл*: в воде при комнатной температуре 0,0024 *г*, в горячей соляной кислоте 0,0028 *г*.
Литература. Hannebohn O., Klemm W., Z. anorg. Chem., **229**, 342 (1936).

ГЕКСАФТОРОГАЛЛАТ АММОНИЯ

$(NH_4)_3[GaF_6]$

$$Ga(OH)_3 + 3HF + 3NH_4F = (NH_4)_3[GaF_6] + 3H_2O$$
$$120{,}75 \quad 60{,}03 \quad 111{,}12 \qquad 237{,}84 \quad 54{,}06$$

В платиновой чашке растворяют 2 *г* $Ga(OH)_3$ в 40%-ной фтористоводородной кислоте и выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в минимальном количестве воды и добавляют насыщенный на холоду раствор 6 *г* NH_4F.

Тотчас же выпадает $(NH_4)_3[GaF_6]$ в виде хорошо образованных кристаллов.

Продукт применяют для получения GaF_3.
Свойства. Бесцветная кристаллическая соль; при нагревании на воздухе переходит в Ga_2O_3; при нагревании в течение нескольких часов в вакууме при 220° образуется $GaNH_2F_2$. Кристаллизуется в виде октаэдров.
Литература. Hannebohn O., Klemm W., Z. anorg. Chem., **229**, 341 (1936).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ИНДИЙ (ТРИФТОРИД ИНДИЯ)

InF_3

I. InF_3 получают термическим разложением $(NH_4)_3[InF_6]$ в токе фтора:

$$(NH_4)_3[InF_6] = InF_3 + 3NH_4F$$
$$282{,}88 \qquad 171{,}76 \quad 111{,}12$$

В лодочку из спекшегося глинозема помещают $(NH_4)_3[InF_6]$ и нагревают его в никелевой трубке в струе фтора до постоянного веса.

II. $$2In_2O_3 + 6F_2 = 4InF_3 + 3O_2$$
$$555{,}04 \quad 228{,}0 \quad 687{,}04 \quad 96{,}0$$

В лодочку из спекшегося глинозема помещают In_2O_3 и фторируют его в кварцевой трубке [установка такая же, как и для TlF_3 (стр. 130)]. После легкого подогрева реакция протекает дальше самопроизвольно, иногда с раскаливанием. За течением процесса можно следить по исчезновению желтой окраски окиси и по увеличению ее объема. Чтобы получить препарат, совершенно не содержащий окисла, продукт реакции необходимо нагревать в никелевой трубке в токе фтора до температуры не ниже 500° в течение нескольких часов.

Свойства. Бесцветное соединение, стойкое к холодной и горячей воде; очень плохо растворяется в воде (в противоположность $InF_3 \cdot 3H_2O$), однако легко растворяется в разбавленных кислотах. В очень медленном токе водорода при температуре 300° InF_3 восстанавливается с образованием почти совершенно чистого InF_2, в быстром токе водорода—с образованием металлического индия.
Т. пл. 1170°; т. кип. $>1200°$. *D* 4,39.
Растворимость при комнатной температуре 0,040 *г* в 100 *мл* воды.
Литература. Hannebohn O., Klemm W., Z. anorg. Chem., 229, 342 (1936).

ГЕКСАФТОРОИНДАТ АММОНИЯ

$(NH_4)_3[InF_6]$

$$In(OH)_3 + 3HF + 3NH_4F = (NH_4)_3[InF_6] + 3H_2O$$
$$165{,}79 \quad 60{,}03 \quad 111{,}12 \qquad 282{,}88 \quad 54{,}06$$

В платиновой чашке растворяют 2 *г* $In(OH)_3$ в 40%-ной плавиковой кислоте и выпаривают почти досуха. Затем продукт растворяют в минимальном количестве воды, прибавляют насыщенный на холоду водный раствор 6 *г* NH_4F и упаривают смесь до начала выделения кристаллов.

Продукт применяют для получения InF_3.
Свойства. Бесцветное кристаллическое вещество; при нагревании в вакууме распадается с образованием InN.

Кристаллизуется в виде октаэдров.

Литература. Hannebohn O., Klemm W., Z. anorg. Chem., 229, 342 (1936).

ОДНОФТОРИСТЫЙ ТАЛЛИЙ (МОНОФТОРИД ТАЛЛИЯ)

TlF

$$Tl_2CO_3 + 2HF = 2TlF + CO_2 + H_2O$$

468,79 40,02 446,78 44,01 18,02

В платиновой чашке дважды растворяют Tl_2CO_3 во взятой в избытке 40%-ной плавиковой кислоте и выпаривают досуха. Затем продукт расплавляют в платиновом тигле.

Продукт применяют для получения сложных эфиров, содержащих фтор.

Свойства. Мол. вес 223,39. Твердые блестящие белые кристаллы; в жидком виде окрашен в желтоватый цвет. Кристаллы не гигроскопичны, однако, если на них подышать, они расплываются, после чего снова тотчас же затвердевают.

Т. пл. 327°; т. кип. 655°. D_4^{25} 8,36.

Растворимость при 20°: 78,8 *г* в 21,2 *г* воды. Концентрированный водный раствор имеет сильнощелочную реакцию. Препарат плохо растворим в спирте.

Кристаллизуется в ромбической системе (деформированная структура каменной соли).

Литература. Ketelaar J. A. A., Z. Kristallogr., 92, 30 (1935); Hayek E., Z. anorg. Chem., 225, 47 (1935).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ТАЛЛИЙ (ТРИФТОРИД ТАЛЛИЯ)

TlF_3

$$2Tl_2O_3 + 6F_2 = 4TlF_3 + 3O_2$$

913,56 228,0 1045,56 96,0

Помещенную в кварцевую лодочку Tl_2O_3 фторируют в кварцевой реакционной трубке (рис. 125).

Фтор подают через медный капилляр длиной 3 *м*, допускающий поворот реакционной трубки на 90°. Реакция начинается уже при комнатной температуре. Шоколадно-коричневая Tl_2O_3 изменяет при этом свою окраску, которая переходит сначала в черную, затем в буро-красную. В конце концов препарат приобретает чисто белый цвет.

Фторирование надо проводить очень медленно; в противном случае продукт сплавляется в желтоватую массу и реакция не доходит до конца. Перед окончанием фторирования трубку необходимо нагреть до 300°.

Описанная установка пригодна для проведения любых реакций фторирования элементарным фтором, при которых образуются нелетучие фториды (CuF_2, AgF_2, CeF_4, CoF_3, GaF_3, InF_3).

Сразу же после окончания реакции осушительную трубку снимают и к установке присоединяют кварцевый тройник с ампулой (рис. 125). После этого реакционную трубку поворачивают на 90° и препарат высыпают в токе фтора в кварцевую ампулу. В запаянной кварцевой ампуле TlF_3 сохраняется без разложения в течение сколь угодно долгого времени.

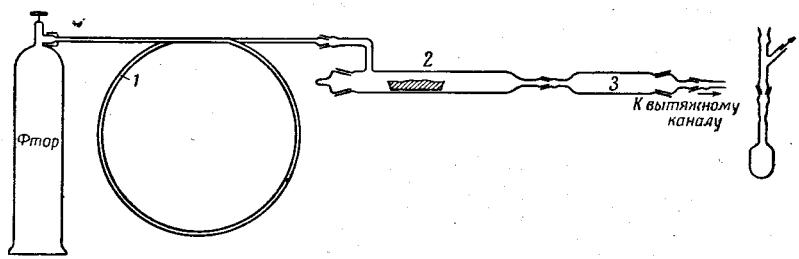


Рис. 125. Получение трехфтористого таллия.
1—медный капилляр; *2*—кварцевая трубка; *3*—трубка с фтористым калием.

Свойства. Мол. вес 261,39. Белое вещество, очень чувствительное к влаге; с водой тотчас же взаимодействует с образованием черного осадка. При нагревании на воздухе TlF_3 разлагается; расплавить его можно в атмосфере фтора.

Т. пл. 550°; т. кип. >550°. D_4^{25} 8,36.

Литература. Hannebohn O., Klemm W., Z. anorg. Chem., 229, 343 (1936).

ФТОРИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ (ФТОРИД БЕРИЛЛИЯ)

BeF_2

$$(NH_4)_2BeF_4 = BeF_2 + 2NH_4F$$

121,09 47,01 74,08

В платиновой лодочке $(NH_4)_2BeF_4$ нагревают до красного каления, защитив по возможности от доступа влаги из воздуха. При этом NH_4F целиком возгоняется. BeF_2 остается в виде стекловидной прозрачной массы.

Свойства. Бесцветное очень гигроскопичное вещество; BeF_2 в безводном HF не растворяется; растворяется в воде в любых отношениях; в абсолютном спирте—плохо, в 90%-ном спирте—хорошо, в смеси спирта и эфира—в заметной степени. Заметно улетучивается при 800°.

Т. пл. 800° (плавится подобно стеклу с предварительным размягчением). D_4^{25} 1,986. Кристаллизуется в тетрагональной системе.

Литература. Lebeau P., C. R., 126, 1418 (1898).

ТЕТРАФТОРОБЕРИЛЛАТ АММОНИЯ
$(NH_4)_2BeF_4$

$$4NH_4F + Be(OH)_2 = (NH_4)_2BeF_4 + 2NH_4OH$$
$$148{,}16 \quad 43{,}03 \quad 121{,}09 \quad 70{,}10$$

В горячий раствор NH_4F вносят порциями $Be(OH)_2$. При выпаривании и охлаждении почти насыщенного прозрачного раствора очень скоро выпадают небольшие бесцветные игольчатые и призматические кристаллы. Их отсасывают, промывают небольшим количеством разбавленного спирта и высушивают при 105°.

$(NH_4)_2BeF_4$ применяют для получения BeF_2.

Свойства. Бесцветная кристаллическая масса, при нагревании растрескивается, затем плавится, выделяя пары NH_4F. Кристаллизуется в виде ромбических бипирамид.

Литерату а. v. Helmolt H., Z. anorg. Chem., **3**, 129 (1893).

ФТОРИСТЫЙ МАГНИЙ
(ФТОРИД МАГНИЯ)
MgF_2

$$MgCO_3 + 2HF = MgF_2 + CO_2 + H_2O$$
$$84{,}33 \quad 40{,}02 \quad 62{,}32 \quad 44{,}01 \quad 18{,}02$$

В платиновой чашке $MgCO_3$ растворяют во взятой в избытке 40%-ной плавиковой кислоте, упаривают раствор досуха и высушивают остаток в вакууме при 150°.

Продукт сохраняют в стеклянных сосудах.

Свойства. Бесцветное соединение, плохо растворимое в воде (при 18° 87 *мг* в 1 *л* воды).

Т. пл. 1248°; т. кип. 2260°. *D* 3,148. Твердость по Моосу 6. Кристаллизуется по типу рутила.

Литература. Klemm W., Tilk W., v. Müllenheim S., Z. anorg. Chem., **176**, 13 (1928).

ФТОРИСТЫЙ КАЛЬЦИЙ
(ФТОРИД КАЛЬЦИЯ)
CaF_2

$$CaCO_3 + 2HF = CaF_2 + CO_2 + H_2O$$
$$100{,}09 \quad 40{,}02 \quad 78{,}08 \quad 44{,}01 \quad 18{,}02$$

В большую платиновую чашку к смеси 100 *г* $CaCO_3$ и 100 *мл* кипящей воды приливают при непрерывном помешивании 40%-ную плавиковую кислоту почти до полного прекращения выделения CO_2. Затем жидкость фильтруют в горячем состоянии, осадок на фильтре обрабатывают разбавленной уксусной кислотой до прекращения вспенивания и тщательно промывают его горячей водой. В заключение продукт высушивают при 300°.

При осаждении ионов F^- ионами Ca^{2+} в отсутствие ионов CO_3^{2-} образуется студенистый фторид кальция, который с трудом поддается отфильтровыванию и промыванию.

Продукт применяют для изготовления посуды вместо плавикового шпата (см. стр. 98).

Путем многократной обработки порошкообразного плавикового шпата концентрированной соляной и плавиковой кислотами получают почти чистый кристаллический фтористый кальций, который, однако, не пригоден для изготовления сосудов.

Свойства. Белый порошок. Растворимость при 18°: 0,0015 *г* в 100 *мл* воды; в некоторой степени растворим в минеральных кислотах.

Т. пл. 1403°; т. кип. 2500°. *D* 3,18. Кристаллизуется в кубической системе.

Литература. Ruff O., Die Chemie des Fluors, Springer, Berlin, 1920, S. 89.

ФТОРИСТЫЙ СТРОНЦИЙ
(ФТОРИД СТРОНЦИЯ)
SrF_2

$$SrCO_3 + H_2F_2 = SrF_2 + CO_2 + H_2O$$
$$147{,}64 \quad 40{,}02 \quad 125{,}63 \quad 44{,}01 \quad 18{,}02$$

В платиновой чашке $SrCO_3$ растворяют во взятой в избытке 40%-ной плавиковой кислоте, выпаривают досуха на электрической плитке обезвоживают в вакууме при 150°.

Продукт сохраняют в стеклянных сосудах.

Свойства. Бесцветный порошок. Растворимость при 18°: 11,7 *мг* в 100 *мл* воды.

Т. пл. 1190°; т. кип. 2460°. *D* 2,44. Кристаллизуется в кубической системе (по типу флюорита).

Литература. Berzelius J. J., Pogg. Ann., **1**, 20 (1824).

ФТОРИСТЫЙ БАРИЙ
(ФТОРИД БАРИЯ)
BaF_2

$$BaCO_3 + 2HF = BaF_2 + CO_2 + H_2O$$
$$197{,}37 \quad 40{,}02 \quad 175{,}36 \quad 44{,}01 \quad 18{,}02$$

В платиновой чашке $BaCO_3$ растворяют во взятой в избытке плавиковой кислоте, раствор выпаривают досуха и остаток нагревают до красного каления.

Продукт сохраняют в стеклянных сосудах.

Свойства. Бесцветные прозрачные кристаллы. Растворимость при 18°: 0,16 *г* в 100 *мл* воды. Растворяется в HF и в растворе NH_4Cl.

Т. пл. 1353°; т. кип. 2260°. *D* 4,83. Кристаллизуется в кубической системе (по типу флюорита).

Литература. Olbrich W., диссертация, T. H., Breslau, 1929, S. 2.

ФТОРИСТЫЙ ЛИТИЙ (ФТОРИД ЛИТИЯ)
LiF

$$Li_2CO_3 + 2HF = 2LiF + CO_2 + H_2O$$
$$73{,}89 \quad 40{,}02 \quad 51{,}88 \quad 44{,}01 \quad 18{,}02$$

В платиновую чашку наливают 40%-ную плавиковую кислоту и вносят Li_2CO_3; раствор выпаривают досуха и остаток сильно прока-

ливают. Затем соль растирают в горячем состоянии платиновым пестиком и высыпают в парафинированные внутри склянки.

Продукт применяют для изготовления монокристаллов при оптических, фотоэлектрических и диэлектрических исследованиях, а также для покрытия внутренней поверхности тиглей, служащих для плавления металлического лития.

Свойства. Мол. вес 25,94. Белый кристаллический порошок; очень плохо растворяется в воде: при 18° 0,27 *г* в 100 *мл* воды.

Т. пл. 842°; т. кип. 1676°; улетучивается при 1100—1200°. $D^{20}_{т3}$ 2,640; $D^{19,8}_{к}$ 1,699. Кристаллизуется в кубической системе (по типу каменной соли).

Литература. v. W a r t e n b e r g H., S c h u l z H., Z. Elektrochem., **27**, 568 (1921).

ФТОРИСТЫЙ НАТРИЙ (ФТОРИД НАТРИЯ)

NaF

$$NaOH + HF = NaF + H_2O$$

40,01 20,01 42,0 18,02

В платиновую, серебряную, никелевую или медную чашку к 40%-ной плавиковой кислоте добавляют теоретически вычисленное количество NaOH или Na_2CO_3. Тотчас же выпадает NaF, который отсасывают и высушивают в сушильном шкафу при 110°.

Сухой NaF сохраняют в стеклянных сосудах.

Продукт применяют для поглощения HF при реакциях фторирования.

Свойства. Белый порошок, плохо растворимый в воде и нерастворимый в спирте. Растворимость: при 15° 4 *г*, при 25° 4,3 *г* в 100 *мл* воды.

Т. пл. 993°; т. кип. 1704°. *D* 2,78. Кристаллизуется в кубической системе (по типу каменной соли).

Литература. M ü l l e r A. E., Chem. Ztg., **52**, 5 (1928).

ФТОРИСТЫЙ КАЛИЙ (ФТОРИД КАЛИЯ)

KF

I. $$KHF_2 = KF + HF$$

78,11 58,10 20,01

Фтористый калий наивысшей чистоты получают термическим разложением KHF_2. Для этого KHF_2 нагревают в платиновой чашке в электрической печи до 500° (под тягой!). Над чашкой укрепляют перевернутую платиновую воронку и через трубку воронки пропускают хорошо высушенный азот.

II. $$KF \cdot H_2O = KF + 2H_2O$$

94,14 58,10 36,04

В платиновую, серебряную, никелевую или свинцовую чашку к 40%-ной плавиковой кислоте приливают теоретически вычисленное количество раствора KOH (или K_2CO_3), не содержащего хлора, и тотчас же охлаждают полученный раствор. $KF \cdot 2H_2O$ выпадает в виде кристаллической массы, которую отсасывают на платиновой воронке, отжимают между листами фильтровальной бумаги, после чего тщательно обезвоживают в вакуумном сушильном шкафу, не допуская плавления кристаллов (т. пл. 46°).

Продукт применяют при реакциях фторирования в качестве поглотителя HF и воды.

Свойства. Белый гигроскопический расплывающийся порошок. Растворимость при 18°: 92,3 *г* в 100 *мл* воды; нерастворим в спирте.

Т. пл. 857°; т. кип. 1503°. *D* 2,48. Кристаллизуется в кубической системе (по типу каменной соли).

Литература. L a n g e E., E i c h l e r A., Z. phys. Chem., **129**, 285, 286 (1927).

КИСЛЫЙ ФТОРИСТЫЙ КАЛИЙ (ГИДРОФТОРИД КАЛИЯ)

KF·HF

$$KOH + 2HF = KHF_2 + H_2O$$

56,11 40,02 78,11 18,02

В платиновую, серебряную, никелевую или свинцовую чашку к 40%-ной плавиковой кислоте приливают при охлаждении вычисленное количество раствора KOH (или K_2CO_3), не содержащего хлора. Выделившиеся кристаллы KHF_2 отсасывают. Продукт можно перекристаллизовать из горячей воды. Сушить следует при 120—150° в токе тщательно высушенного воздуха.

Чтобы получить KHF_2 в абсолютно безводном состоянии его обрабатывают фтором в железном или медном сосуде. Для этой цели пользуются цилиндрическим сосудом с тубусом на дне, через который подается фтор. Крышка сосуда имеет газоотводную трубку. Высушивание можно считать законченным, когда из трубки начинает выходить фтор.

Продукт сохраняют в алюминиевых коробках или в случае больших количеств в деревянных барабанах.

KHF_2 применяют для получения фтора и чистого KF.

Синоним. Бифторид калия.

Свойства. Бесцветная соль, хорошо растворимая в воде.

Т. пл. 239°. *D* 2,37. Кристаллизуется в тетрагональной системе.

Литература. L a n g e E., E i c h l e r A., Z. phys. Chem., **129**, 285 (1927).

БРОМТЕТРАФТОРИД КАЛИЯ
$KBrF_4$

$$3KCl + 4BrF_3 = 3KBrF_4 + Br + 3Cl$$
223,68 547,68 585,06 79,92 106,37

В кварцевый сосуд вводят 0,5 *г* KCl и медленно по каплям прибавляют к нему значительный избыток BrF_3. В течение нескольких минут сосуд подогревают до 20° и затем быстро охлаждают. После этого к кварцевому сосуду присоединяют погруженную в жидкий кислород кварцевую ловушку и вакуумный насос и отгоняют в вакууме избыток BrF_3.

Свойства. Белый кристаллический порошок; при нагревании разлагается с выделением BrF_3. При взаимодействии с водой $KBrF_4$ быстро разлагается, однако менее энергично, чем BrF_3. Стоек к четыреххлористому углероду, ацетону и диоксану. При нагревании взаимодействует с платиной.

Литература. Sharpe A. G., Emeleus H. J., J. Chem. Soc. (London), 1948, 2136.

ДВУФТОРИСТАЯ МЕДЬ (ДИФТОРИД МЕДИ)
CuF_2

I. $$CuCl_2 + F_2 = CuF_2 + Cl_2$$
134,45 38,0 101,54 70,91

В установке, описанной при изложении синтеза TlF_3 (стр. 130), обезвоженную хлорную медь фторируют при 400° в медной лодочке действием фтора или ClF_3.

II. $$CuO + 2HF = CuF_2 + H_2O$$
79,54 40,02 101,54 18,02

В платиновой чашке во взятой в избытке 40%-ной плавиковой кислоте растворяют CuO; при этом образуется соль $CuF_2\ 5\ H_2O \cdot 5\ HF$. Эту соль помещают в платиновую лодочку и обезвоживают при 400° в медной или никелевой трубке в токе совершенно сухого HF (см. рис. 130 на стр. 144). Избыток HF вытесняют током азота и соль охлаждают в атмосфере азота.

Продукт сохраняют в запаянных стеклянных ампулах.

Свойства. Белый, чувствительный к воздуху кристаллический порошок, плохо растворимый в холодной воде; горячей водой гидролизуется. Растворимость при 20°: 4,7 *г* в 100 *мл* воды.

Т. пл. 950°.

Литература. Henkel P., Klemm W., Z. anorg. Chem., 222, 74 (1935); v. Wartenberg W., ibid., 241, 381 (1939).

ДИАРГЕНТУМФТОРИД (СУБФТОРИД СЕРЕБРА)
Ag_2F

Ag_2F получают путем катодного восстановления раствора фторида серебра:

$$AgF + Ag = Ag_2F$$
126,88 107,88 234,76

В теплую 40%-ную чистую плавиковую кислоту вводят Ag_2CO_3 до прекращения растворения соли. После добавления 2 *г* NH_4F раствор отфильтровывают в темноте от нерастворимого остатка.

В качестве сосуда для электролиза пользуются платиновой чашкой, которая одновременно служит катодом. В качестве анода применяют массивный кусок серебра весом 100 *г*, к которому для подвода тока приварена серебряная проволока. При проведении электролиза платиновую чашку нагревают на водяной бане до 50°. Плотность тока на катоде не должна превышать 0,002 *а/см²*. Падение напряжения между электродами равно 1,4 *в*. Сила тока 0,07—0,1 *а*. Источник тока—батарея 6 *в*.

При этих условиях в течение 48 час. получают 15—20 *г* Ag_2F в виде больших кристаллов с зеленоватым блеском. Сначала вместо Ag_2F выделяется серебро. Во время электролиза серебро с анода переходит в раствор, а поэтому концентрация ионов Ag^+ в растворе сохраняется постоянной.

По окончании электролиза кристаллы отделяют от электролита декантацией. Остаток раствора AgF удаляют из кристаллов, отжимая их между листами фильтровальной бумаги; кристаллы сохраняют в эксикаторе.

Свойства. Большие блестящие кристаллы, окрашенные в цвет бронзы с зеленоватым отблеском. На свету медленно окрашиваются в серо-черный цвет. При нагревании до 150° Ag_2F окрашивается в серый цвет; при более высокой температуре (700°) это соединение количественно распадается в результате реакции диспропорционирования на AgF и серебро. В воде Ag_2F разлагается, образуя серый порошок серебра. По отношению к спирту обладает стойкостью.

D 8,57. Ag_2F кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. Hettich A., Z. anorg. Chem., **167**, 67 (1927); Scholder R., Traulsen K., ibid., **197**, 57 (1931).

ФТОРИСТОЕ СЕРЕБРО (МОНОФТОРИД СЕРЕБРА)
AgF

$$Ag_2CO_3 + 2HF = 2AgF + CO_2 + H_2O$$
275,77 40,02 253,76 44,01 18,02

Сначала приготовляют чистый крупнокристаллический порошок Ag_2CO_3; к раствору

$AgNO_3$ приливают разбавленный раствор $NaHCO_3$ или Na_2CO_3 и осадок промывают с декантацией до прекращения реакции на ион NO_3^-.

Ag_2CO_3 растворяют в платиновой чашке во взятой в избытке 40%-ной плавиковой кислоте и прозрачный раствор быстро выпаривают на голом пламени до начала кристаллизации. Затем на песчаной бане при помешивании платиновым шпателем (надеть резиновые перчатки!) раствор выпаривают досуха. Полученный таким путем мелкокристаллический AgF окрашен в чернобурый цвет (содержит примесь Ag_2O и серебра); продукт достаточно чист и его можно непосредственно применять для реакций фторирования.

Чтобы получить совершенно чистый AgF, над крупнозернистым Ag_2CO_3 в платиновой трубке при постепенно повышающейся до 300° температуре пропускают безводный HF (установка такая же, как и при получении CoF_2; см. стр. 144). Продукт охлаждают в токе сухого азота, после чего сухой и чистый препарат можно легко извлечь из платиновой трубки. Выход количественный.

Продукт сохраняют в склянках из темного стекла. Его применяют для фторирования органических соединений.

Свойства. Белая слоистая кристаллическая рогообразная эластичная масса; с трудом поддается истиранию в порошок, однако легко разбивается на пластинки и режется ножницами. Очень гигроскопична. На свету темнеет. Растворимость при 15°: 135 *г* в 100 *мл* воды. Растворяется также в HF и CH_3CN.

Т. пл. 435°. *D* 5,852. Кристаллизуется в кубической системе (по типу каменной соли).

Литература. Ruff O., Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920, S. 37; Fredenhagen K., герм. пат. заявка F29330, IV b/12i, 1.8. 1930.

ДВУФТОРИСТОЕ СЕРЕБРО (ДИФТОРИД СЕРЕБРА)

AgF_2

I. $$2AgCl + 2F_2 = 2AgF_2 + Cl_2\uparrow$$
$$286{,}68 \quad 76{,}0 \quad 291{,}76 \quad 70{,}91$$

Над AgCl, помещенным в никелевую лодочку, в никелевой трубке пропускают фтор (установка такая же, как при получении TlF_3; см. стр. 130). Сначала необходимо следить за тем, чтобы температура не поднималась выше 80° (наружное охлаждение); в противном случае образуется тройная смесь AgCl, AgF и AgF_2, которая плавится и затрудняет дальнейшее поглощение фтора. Затем температуру постепенно повышают до 250°. Наконец, продукт охлаждают в токе фтора и последний вытесняют из установки сухим азотом. Выход 95%, считая на AgCl.

II. $$Ag + F_2 = AgF_2$$
$$107{,}88 \quad 38{,}0 \quad 145{,}88$$

В описанной выше установке подвергают фторированию так называемое молекулярное серебро. Реакция начинается уже при комнатной температуре и сопровождается разогреванием. Продукт окрашен в цвет от желтого до бурого. Применяя наружное охлаждение, следят за тем, чтобы температура не превышала 60°. Когда реакция замедляется, температуру постепенно повышают до 250°. Наконец, продукт реакции охлаждают в токе фтора, а затем последний вытесняют из установки струей сухого азота.

Продукт сохраняют в запаянных кварцевых ампулах или в железных сосудах. Его применяют для фторирования органических соединений, а также для получения COF_2.

Свойства. В чистом состоянии AgF_2 белого цвета, однако бывает и буроватым. Термически стойкий до 700°, химически очень реакционноспособный. Водой быстро гидролизуется.

Т. пл. 690°. *D* 4,7. Теплота образования 84,5 *ккал*.

Литература. I. Struve W. S. et al., Ind. Eng. Chem., **39**, 353 (1947).

II. Ruff O., Giese M., Z. anorg. Chem., **219**, 143 (1934); v. Wartenberg H., ibid., **242**, 406 (1939).

ФТОРИСТЫЙ ЦИНК (ФТОРИД ЦИНКА)

ZnF_2

$$ZnCO_3 + 2HF = ZnF_2 + CO_2 + H_2O$$
$$125{,}39 \quad 40{,}02 \quad 103{,}38 \quad 44{,}01 \quad 18{,}02$$

Во взятую в избытке горячую плавиковую кислоту вводят $ZnCO_3$. Сначала он растворяется в ней с образованием прозрачного раствора. При дальнейшем добавлении $ZnCO_3$ выпадают белые непрозрачные кристаллы ZnF_2. Смесь выпаривают досуха на электрической плитке.

Для реакций фторирования следует пользоваться неполностью обезвоженным ZnF_2. Абсолютно безводный ZnF_2 гораздо менее химически активен и поэтому мало пригоден для таких реакций.

Для получения безводного препарата ZnF_2 необходимо нагреть до 800° без доступа влаги из воздуха.

Продукт сохраняют в стеклянной посуде.

Свойства. Прозрачные игольчатые кристаллы, плохо растворимые в воде, слегка растворимы в разбав-

ленной плавиковой кислоте; растворимы в соляной и азотной кислотах и в водном растворе аммиака. Растворимость $5 \cdot 10^{-5}$ *моля/л* воды.

Т. пл. 872°; т. кип. 1500°. D 4,84. Кристаллизуется в тетрагональной системе (по типу рутила).

Литература. Ruff O., Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920, S. 36.

ФТОРИСТЫЙ КАДМИЙ (ФТОРИД КАДМИЯ)

CdF_2

$$CdCO_3 + 2HF = CdF_2 + CO_2 + H_2O$$
$$172{,}42 \quad 40{,}02 \quad 150{,}40 \quad 44{,}02 \quad 18{,}02$$

В платиновую чашку во взятую в избытке 40%-ную плавиковую кислоту вносят $CdCO_3$, выпаривают досуха на электрической плитке и обезвоживают в вакууме при 150°.

Продукт сохраняют в стеклянной посуде.

Свойства. Бесцветное соединение. Растворимость при 25°: 4,3 *г* в 100 *мл* воды. CdF_2 растворим в плавиковой кислоте и других минеральных кислотах; нерастворим в спирте и жидком аммиаке.

Т. пл. 1100°; т. кип. 1748°. D 6,64. Кристаллизуется в кубической системе (по типу флюорита).

Литература. Klemm W., Tilk W., Müllenheim S., Z. anorg. Chem., **176**, 13 (1928).

ФТОРИСТАЯ РТУТЬ [ФТОРИД РТУТИ (I)]

Hg_2F_2

$$Hg_2CO_3 + 2HF = Hg_2F_2 + CO_2 + H_2O$$
$$461{,}23 \quad 40{,}02 \quad 439{,}22 \quad 44{,}01 \quad 18{,}02$$

150 *г* $HgNO_3$ растворяют приблизительно в 450 *мл* воды, добавляют 60 *мл* разбавленной азотной кислоты и полученный раствор выливают тонкой струей при энергичном взбалтывании в раствор 50 *г* $KHCO_3$ в 1 *л* воды. После многократной промывки по методу декантации водой, насыщенной двуокисью углерода (в воду бросают сухой лед), продукт сильно отсасывают на нуче. Влажную Hg_2CO_3, не высушивая, вносят небольшими порциями при постоянном помешивании в платиновую чашку с 40%-ной плавиковой кислотой. Hg_2F_2 осаждается в виде желтого порошка. Hg_2CO_3 добавляют до прекращения сильного выделения CO_2; затем верхний слой сильно разбавленной плавиковой кислоты сливают, снова добавляют 40%-ную плавиковую кислоту и выпаривают смесь досуха на водяной бане. Полученный продукт растирают в порошок и нагревают в течение 2—3 час. в сушильном шкафу до температуры 120—150°. После высушивания продукт тотчас же переносят в плотно закрывающиеся медные сосуды.

Получение Hg_2F_2 следует проводить в темноте или, по крайней мере, на рассеянном свету.

Свойства. Желтоватый кристаллический порошок, на свету быстро окрашивающийся в черный цвет; в воде растворяется легче, чем Hg_2Cl_2, и при этом гидролизуется; кристаллизуется в тетрагональной системе.

Т. пл. 570°. D^{15} 8,73.

Литература. Ruff O., Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920, S. 34; Henne A. L., Renoll M. W., J. Am. Chem. Soc., 60, 1060 (1938).

ДВУФТОРИСТАЯ РТУТЬ (ДИФТОРИД РТУТИ)

HgF_2

$$HgCl_2 + F_2 = HgF_2 + Cl_2$$
$$271{,}52 \quad 38{,}0 \quad 238{,}61 \quad 70{,}91$$

В качестве реакционного сосуда служит горизонтально расположенный медный барабан, вращающийся вокруг оси со скоростью 20 об/мин. Через одну полую ось в него подают фтор, через другую выводят образующиеся при реакции газы (рис. 126).

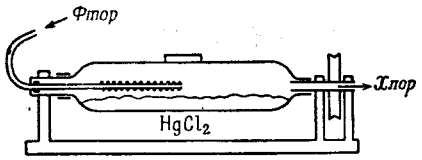


Рис. 126. Получение двуфтористой ртути.

В этот барабан помещают сухую измельченную в порошок сулему и несколько кусков меди для предотвращения образования корок. При пропускании фтора сразу же начинается реакция, сопровождающаяся выделением тепла. Течение реакции контролируют путем отбора проб. Пробу растворяют в азотной кислоте и испытывают на содержание иона Cl^-. Реакцию можно считать законченной, когда в пробе не находят ионов Cl^-. Препарат сохраняют в закрытых медных сосудах. Выход 75%, считая на $HgCl_2$.

Небольшие количества HgF_2 можно получать в установке, описанной при изложении синтеза TlF_3.

Продукт применяют в качестве фторирующего агента при органических синтезах.

Свойства. Белый очень чувствительный к влаге порошок; водой тотчас же гидролизуется с появлением желтой окраски.

Т. пл. 645°; т. кип. >650°. D^{15} 8,95. Кристаллизуется в кубической системе (по типу плавикового шпата).

Литература. Henne A. L., Midgley Th., J. Amer. Chem. Soc., 58, 886 (1936).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ СКАНДИЙ (ТРИФТОРИД СКАНДИЯ)

ScF_3

$$Sc(OH)_3 + 3HF = ScF_3 + 3H_2O$$
$$95{,}99 \quad 60{,}03 \quad 101{,}66 \quad 54{,}06$$

Насыщенный раствор $Sc(OH)_3$ или Sc_2O_3 в 40%-ной плавиковой кислоте выпаривают в платиновой чашке, образовавшийся осадок отфильтровывают и высушивают в вакууме при 150—180°.

Свойства. Белый порошок, очень плохо растворимый в воде, сравнительно хорошо растворимый в растворах карбонатов щелочных металлов и углекислого аммония. При сплавлении со щелочами ScF_3 полностью разлагается. Кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. Gmelin-Kraut, VI, 2, S. 681.

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ИТТРИЙ (ТРИФТОРИД ИТТРИЯ)

YF_3

$$Y(NO_3)_3 + 3NH_4OH = Y(OH)_3 + 3NH_4NO_3$$
$$274{,}95 \quad 105{,}15 \quad 139{,}95 \quad 240{,}15$$

$$Y(OH)_3 + 3HF = YF_3 + 3H_2O$$
$$139{,}95 \quad 60{,}03 \quad 145{,}92 \quad 54{,}06$$

Из нитрата иттрия раствором аммиака осаждают гидроокись; затем ее промывают и несколько раз выпаривают ее платиновой чашке с водной плавиковой кислотой.

Свойства. Белый порошок, нерастворимый в HF, растворимый в H_2SO_4.

D 4,01. Кристаллизуется в кубической системе.

Литература. Zintl E., Udgard A., Z. anorg. Chem., 240, 152 (1939); Nowacki W., Z. Kristallogr., (A) 100, 242 (1939).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ЛАНТАН (ТРИФТОРИД ЛАНТАНА)

LaF_3

$$LaCl_3 + 3HF = LaF_3 + 3HCl$$
$$245{,}29 \quad 60{,}03 \quad 195{,}92 \quad 109{,}41$$

Раствор $LaCl_3$ в соляной кислоте обрабатывают в платиновой чашке 40%-ной плавиковой кислотой; избыток жидкости сливают, а остаток выпаривают досуха.

Свойства. Бесцветное соединение, нерастворимое в воде; кристаллизуется в гексагональной системе (по типу тизонита).

Литература. Drossbach G. P., диссертация, München, 1905, S. 9.

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ЦЕРИЙ (ТРИФТОРИД ЦЕРИЯ)

CeF_3

$$4CeO_2 + 12HF = 4CeF_3 + 6H_2O + O_2$$
$$688{,}52 \quad 240{,}12 \quad 788{,}52 \quad 108{,}12 \quad 32{,}00$$

В платиновой чашке выпаривают досуха CeO_2 со взятой в избытке плавиковой кислотой.

Свойства. Мол. вес 197,13. Бесцветный порошок. Т. пл. 1460°. D 6,16.

Литература. v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., 244, 343 (1940).

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ ЦЕРИЙ (ТЕТРАФТОРИД ЦЕРИЯ)

CeF_4

$$2CeF_3 + F_2 = 2CeF_4$$
$$394{,}26 \quad 38{,}0 \quad 432{,}26$$

В установке, описанной при изложении синтеза TlF_3 (стр. 130), CeF_3, помещенный в лодочку из спекшегося глинозема, фторируют при 500°.

Свойства. Мол. вес 216,13. Белая мелкокристаллическая соль, нерастворимая в воде; в холодной воде гидролизуется лишь очень медленно.

Т. пл. ~ 650°. D 4,77.

Водородом при 300° CeF_4 восстанавливается с образованием CeF_3.

Литература. v. Wartenberg H., Z. anogr. Chem., 244, 343 (1940); Klemm W., Henkel P., ibid., 220, 181 (1934).

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ ТИТАН (ТЕТРАФТОРИД ТИТАНА)

TiF_4

$$TiCl_4 + 4HF = TiF_4 + 4HCl$$
$$189{,}73 \quad 80{,}04 \quad 123{,}9 \quad 145{,}88$$

Реакцию проводят в медном или платиновом коническом сосуде с надетым на него шлемом. К отходящей от этого шлема трубке присоединяют медную осушительную трубку с безводным хлористым кальцием или медный нисходящий холодильник.

В конический сосуд, охлаждаемый смесью льда с поваренной солью, вливают (под тягой!) отвешенное количество охлажденного льдом безводного HF. Отдельно в пробирке отвешивают $TiCl_4$ в количестве, равном половине вычисленного по приведенному выше уравнению реакции, и по каплям приливают его к HF. При добавлении каждой капли происходит энергичная реакция с выделением HCl. Затем смесь при надетом шлеме с осушительной трубкой оставляют стоять в течение нескольких

часов, пока не растает лед. После этого сосуд погружают в масляную баню, заменяют хлоркальциевую трубку медным холодильником, подставляют в качестве приемника свинцовую чашку и постепенно нагревают сосуд до 200°. При этом отгоняется плавиковая кислота, содержащая HCl. Затем удаляют масляную баню, отнимают холодильник и, нагревая сосуд голым пламенем горелки Бунзена, возгоняют TiF_4 через шлем в медный закрывающийся приемник, который одновременно служит также и сосудом для хранения TiF_4. Приемник надвигают на горловину реторты и охлаждают его водой при помощи свинцового змеевика. При возгонке следует во избежание закупорки сосуда обращать внимание на то, чтобы шлем все время оставался теплым. Выход 90%, считая на $TiCl_4$.

Продукт сохраняют в хорошо закрывающихся медных или железных сосудах. Его используют для получения $SiHF_3$.

Свойства. Бесцветный рыхлый порошок, очень гигроскопичный. С водой взаимодействует с шипением; в спирте растворяется при нагревании; нерастворим в эфире.

Т. пл. >400° (под давлением); т. возг. 284°. D^{20} 2,798.

Литература. Ruff O., Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920, S. 48; Ruff O., Ipsen R., Ber. dtsch. chem. Ges., **36**, 1777 (1903); Ruff O., Plato W., ibid., **37**, 673 (1904).

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ ЦИРКОНИЙ (ТЕТРАФТОРИД ЦИРКОНИЯ)

ZrF_4

$$ZrCl_4 + 4HF = ZrF_4 + 4HCl$$
$$233{,}05 \quad 80{,}04 \quad 167{,}22 \quad 145{,}88$$

Метод аналогичен описанному при изложении синтеза TiF_4 (см. выше). 50 *г* $ZrCl_4$ добавляют по частям к 120—150 *г* безводного HF. Дальнейшая обработка в этом случае проще, так как ZrF_4 возгонять не приходится. После отгонки HF конический сосуд нагревают так, чтобы дно его накалилось докрасна. Полученный ZrF_4 чист и непосредственно после охлаждения его можно перенести в закрывающийся медный сосуд.

Другой метод получения. ZrF_4 можно получить также путем термического разложения $(NH_4)_2ZrF_6$.

Свойства. Белая прозрачная масса, отличающаяся высоким коэффициентом светопреломления.

Растворимость: 1,32 *г* в 100 *мл* воды. Выше 50° ZrF_4 гидролизуется водой. Т. возг. >600°. D^{16} 4,6. Кристаллизуется в моноклинной системе.

Литература. Ruff O., Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920, 49; Wolter L., Chem. Ztg., 51, 607 (1908).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ВАНАДИЙ (ТРИФТОРИД ВАНАДИЯ)

VF_3

$$VCl_3 + 3HF = VF_3 + 3HCl$$
$$157{,}32 \quad 60{,}03 \quad 107{,}95 \quad 109{,}41$$

В установке, описанной при изложении синтеза CoF_2 (см. стр. 144), 4 *г* VCl_3, помещенного в никелевую, корундовую или платиновую лодочку, обрабатывают безводным HF. Для удаления воздуха через установку предварительно пропускают сухой азот. Во время фторирования трубку постепенно нагревают до 200°, а через полтора часа—до температуры красного каления. Реакцию можно считать законченной, когда отходящие газы уже больше не содержат HCl. Затем установку охлаждают в токе HF до 100° и вытесняют избыток HF током азота; последний пропускают до окончательного охлаждения установки. Выход 95%, считая на VCl_3.

Свойства. Желто-зеленый порошок, почти нерастворимый в воде, спирте, ацетоне, уксусно-этиловом эфире, уксусном ангидриде, ледяной уксусной кислоте, толуоле, четыреххлористом углероде, хлороформе и сероуглероде. Раствором едкого натра VF_3 окрашивается в черный цвет.

Т. пл. >800°; возгоняется при температуре светло-красного каления. D 3,363.

Литература. Ruff O., Lickfett H., Ber. dtsch. chem. Ges., 44, 2539 (1911).

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ ВАНАДИЙ (ТЕТРАФТОРИД ВАНАДИЯ)

VF_4

$$VCl_4 + 4HF = VF_4 + 4HCl$$
$$192{,}78 \quad 80{,}04 \quad 126{,}95 \quad 145{,}88$$

В реакционный сосуд, описанный при изложении синтеза четырехфтористого титана (см. выше), вносят 130 *г* охлажденного сухим льдом безводного HF и добавляют к нему 40 *г* свежеперегнанного и охлажденного сухим льдом VCl_4. К сосуду присоединяют медный обратный холодильник, через который циркулирует охлаждающая смесь, и реакционной смеси дают медленно нагреться до 0°. Затем в течение нескольких часов смесь кипятят до прекращения выделения HCl. После этого обратный холодильник заменяют нисходящим холодильником и отгоняют HF. Наконец, оставшийся в реакционном сосуде VF_4 очищают от остатка HF, пропуская через сосуд при 50° струю сухого азота. Выход 97%, считая на VCl_4.

Продукт сохраняют в закрытых железных или медных сосудах.

Свойства. Желто-бурый рыхлый порошок, очень гигроскопичный. Расплывается на воздухе в голубую жидкость. Легко растворяется в воде, окрашивая ее в синий цвет. Растворяется в ацетоне с темнозеленым, в ледяной уксусной кислоте с сине-зеленым окрашиванием. Плохо растворим в SO_2Cl_2, спирте и хлороформе. VF_4 нелетуч. Выше 325° в результате реакции диспропорционирования образует VF и VF_5.

D^{23} 2,975.

Литература. Ruff O., Lickfett H., Ber. dtsch. chem. Ges., 44, 2539 (1911).

ПЯТИФТОРИСТЫЙ ВАНАДИЙ (ПЕНТАФТОРИД ВАНАДИЯ)

VF_5

$$2VF_4 = VF_5 + VF_3$$

253,90 145,95 107,95

VF_4 в платиновой или никелевой лодочке помещают в никелевую трубку и постепенно нагревают до 650° в токе сухого азота. Отходящие газы конденсируются в широкой кварцевой ловушке при —78°. К ловушке присоединяют осушительную трубку с обезвоженным фтористым калием для предохранения продукта реакции от влаги воздуха. Нагревать нужно медленно, иначе VF_4 улетучивается из реакционной трубки (без разложения). Продукт охлаждают в токе азота и высыпают из газовой ловушки непосредственно в запасной сосуд. В лодочке остается зелено-желтый VF_3. Выход почти количественный.

Продукт сохраняют в закрывающихся железных, никелевых, медных или платиновых сосудах.

Свойства. Твердое белое вещество; при комнатной температуре обладает заметным давлением пара. Во влажном воздухе окрашивается в желтый цвет. В воде растворяется с красно-желтым окрашиванием. Легко растворим в спирте, хлороформе, ацетоне и лигроине. Нерастворим в сероуглероде. Разлагает толуол и эфир. Стекло при комнатной температуре медленно разрушает.

Т. пл. >200° (под давлением); т. возг. 111,2°. D^{19} 2,177.

Литература. Ruff O., Lickfett H., Ber. dtsch. chem. Ges., 44, 2548 (1911).

ПЯТИФТОРИСТЫЙ НИОБИЙ (ПЕНТАФТОРИД НИОБИЯ)

NbF_5

$$NbCl_5 + 5HF = NbF_5 + 5HCl$$

270,20 100,05 187,91 182,35

Подобно тому, как это описано при изложении синтеза четырехфтористого титана (стр. 136), $NbCl_5$ добавляют к двойному (по сравнению с вычисленным) количеству безводного HF. Затем к реакционному сосуду присоединяют медный или железный обратный холодильник, через который пропускают охлаждающую смесь, и продукт реакции кипятят с избытком HF в течение нескольких часов до прекращения выделения HCl. Затем через нисходящий холодильник отгоняют HF. После этого вместо холодильника на реакционный сосуд надевают шлем и отгоняют NbF_5.

Продукт сохраняют в медных или железных закрывающихся сосудах.

Свойства. Бесцветные и сильно преломляющие свет кристаллы. Очень гигроскопичен; на воздухе расплывается. При растворении в воде и спирте гидролизуется. Плохо растворим в сероуглероде и хлороформе. Гидролизуется растворами щелочей. В концентрированной серной кислоте препарат растворяется несколько легче, чем TaF_5.

Т. пл. 78,9°; т. кип. 233,3°. D 3,293.

Кристализуется, повидимому, в моноклинной системе.

Литература. Ruff O., Schiller E., Z. anorg. Chem., 72, 329 (1911); Ruff O., Zedner J., Ber. dtsch. chem. Ges., 42, 492 (1909).

ГЕПТАФТОРОНИОБАТ КАЛИЯ

K_2NbF_7

$$Nb_2O_5 + 6HF + 4KHF_2 = 2K_2NbF_7 + 5H_2O$$

265,82 120,06 312,44 608,22 90,10

В платиновой чашке на водяной бане Nb_2O_5 растворяют в 40%-ной плавиковой кислоте, добавляют раствор KHF_2 до образования неисчезающего осадка и дают охладиться. K_2NbF_7 выкристаллизовывают из разбавленной плавиковой кислоты и отжимают кристаллы между листами фильтровальной бумаги. Затем продукт высушивают в вакууме.

Синоним. Гептафторид калия-ниобия.

Свойства. Мол. вес 304,09. Мелкие очень блестящие иглы. Препарат можно перекристаллизовать из плавиковой кислоты. Растворимость при 18°: 8 *г* в 100 *мл* воды. Кристаллизуется в моноклинной системе (в псевдоромбической).

Литература. Krüss G., Nilson L. F., Ber. dtsch. chem. Ges., 20, 1688 (1887).

ПЯТИФТОРИСТЫЙ ТАНТАЛ (ПЕНТАФТОРИД ТАНТАЛА)

TaF_5

$$TaCl_5 + 5HF = TaF_5 + 5HCl$$

358,17 100,05 275,88 182,35

Реакцию проводят в сосуде, описанном при изложении синтеза четырехфтористого титана (стр. 136). К 30 *г* $TaCl_5$ добавляют 50—60 *г* безводного HF. Затем к сосуду присоединяют медный обратный холодильник, через который пропускают охлаждающую смесь. Реакционную

смесь кипятят в течение нескольких часов до прекращения выделения HCl. После этого присоединяют нисходящий холодильник и отгоняют избыток HF. Наконец, вместо холодильника на реакционный сосуд надевают шлем и TaF_5 отгоняют в небольшой платиновый тигель. Продукт сохраняют в закрывающихся железных или медных сосудах. Выход 65%, считая на $TaCl_5$.

Свойства. Бесцветные сильно преломляющие свет призмы, расплывающиеся на воздухе. В воде растворяется с шипением. В дымящей и концентрированной азотной кислоте растворяется спокойнее, чем в воде. В концентрированной серной кислоте на холоду растворяется лишь в незначительном количестве. С едкими щелочами реагирует чрезвычайно бурно. В сероуглероде и четыреххлористом углероде при нагревании растворяется в небольшом количестве. С эфиром реагирует чрезвычайно энергично. Сухое стекло при комнатной температуре разрушается им очень медленно, при более высокой температуре—быстро.

Т. пл. 96,8°; т. кип. 229,5°. D^{20} 4,74.

Литература. Ruff O., Schiller E., Z. anorg. Chem., 72, 329 (1911); Ruff O., Zedner J., Ber. dtsch. chem. Ges., 42, 492 (1909).

ГЕПТАФТОРОТАНТАЛАТ КАЛИЯ

K_2TaF_7

$$Ta_2O_5 + 6HF + 4KHF_2 = 2K_2TaF_7 + 5H_2O$$
$$441{,}76 \quad 120{,}06 \quad 312{,}44 \quad 784{,}16 \quad 90{,}10$$

В платиновой чашке на водяной бане Ta_2O_5 растворяют в 40%-ной плавиковой кислоте; к полученному раствору добавляют раствор KHF_2 до образования осадка. Затем смеси дают охладиться. Осадок K_2TaF_7 может быть перекристаллизован из плавиковой кислоты. Его отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают при 120°.

Синоним. Гептафторид калия-тантала.

Свойства. Мол. вес 392,07. Блестящие тонкие небольшие иглы. Легко перекристаллизовывается из плавиковой кислоты. Растворимость при 15°: 0,5 *г* в 100 *мл* воды. Кристаллизуется в моноклинной (псевдоромбической) системе.

Литература. Berzelius J. J., Pogg. Ann., 4, 6 (1825).

ДВУФТОРИСТЫЙ ХРОМ (ДИФТОРИД ХРОМА)

CrF_2

$$CrCl_2 + 2HF = CrF_2 + 2HCl$$
$$122{,}92 \quad 40{,}02 \quad 90{,}01 \quad 72{,}94$$

В установке, описанной при изложении синтеза CoF_2 (стр. 144), над обезвоженным $CrCl_2$ пропускают безводный HF до прекращения выделения HCl. Реакция протекает уже при комнатной температуре. Затем продукт нагревают в токе HF до температуры 100—200°, избыток HF вытесняют струей высушенного азота, продукт охлаждают в атмосфере азота.

Свойства. Темнозеленая кристаллическая масса с перламутровым блеском. Немного растворим в воде, нерастворим в спирте. В горячей разбавленной серной кислоте или разбавленной азотной кислоте не растворяется. Растворяется в кипящей соляной кислоте. При нагревании на воздухе переходит в Cr_2O_3.

Т. пл. 1100°; т. кип. >1200°. D 4,11. Кристаллизуется в моноклинной системе.

Литература. Poulenc C., C. R., **116**, 254 (1893).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ХРОМ (ТРИФТОРИД ХРОМА)

CrF_3

$$CrCl_3 + 3HF = CrF_3 + 3HCl$$
$$158{,}38 \quad 60{,}03 \quad 109{,}00 \quad 109{,}41$$

По описанному при изложении синтеза CoF_2 (стр. 144) способу $CrCl_3$ нагревают в токе HF до прекращения выделения HCl и затем продукт реакции нагревают до 600°. После этого избыток HF вытесняют струей сухого азота и продукту реакции дают охладиться в атмосфере азота. При 1200° CrF_3 можно расплавить в платиновой трубке в токе HF; часть его при этом отгоняется. Таким путем получают кристаллический продукт.

При взаимодействии $Cr(OH)_3$ с фтористоводородной кислотой образуется не безводный фторид, а гидрат $CrF_3 \cdot 3H_2O$.

Свойства. Зеленоватые иглы, нерастворимые в воде и спирте. Т. пл. >1000°; т. кип. >1100°. D 3,8.

Литература. Poulenc C., C. R., 116, 254 (1893); Poulenc C., Ann. chim. Phys., (7) 2, 62 (1894).

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ ХРОМ (ТЕТРАФТОРИД ХРОМА)

CrF_4

$$2CrCl_3 + 4F_2 = 2CrF_4 + 3Cl_2$$
$$316{,}76 \quad 152{,}0 \quad 256{,}02 \quad 212{,}73$$

или

$$Cr + 2F_2 = CrF_4$$
$$52{,}01 \quad 76{,}0 \quad 128{,}01$$

В описанной при изложении синтеза SF_6 (стр. 106) установке измельченный порошок полученного электролитически хрома или порошок $CrCl_3$ подвергают фторированию в лодочке из плавикового шпата или из спекшегося глинозема при температуре 350—500°. В приемник

переходит CrF_5 и некоторое количество CrF_4. Главная масса CrF_4 осаждается в реакционной трубке позади лодочки в виде коричневатой блестящей лепешки. По окончании фторирования установку продувают струей азота или двуокиси углерода, а CrF_4 тотчас же переносят в стеклянные ампулы и запаивают.

Свойства. Мол. вес 128,01. Коричневый аморфный гигроскопический продукт; в газообразном состоянии интенсивно синий. Растворяясь в воде, подвергается гидролизу.

Т. пл. ~200°; т. кип. ~400°. D 2,89.

Литература. v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., **247**, 136 (1941).

ФТОРИСТЫЙ ХРОМИЛ (ФТОРАНГИДРИД ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ)

CrO_2F_2

$$CrO_2Cl_2 + F_2 = CrO_2F_2 + Cl_2$$
$$154{,}92 \quad 38{,}0 \quad 122{,}01 \quad 70{,}91$$

Струю азота пропускают со скоростью приблизительно 50 *мл/мин* через кварцевую ловушку, в которой при помощи глицериновой бани CrO_2Cl_2 нагревают до температуры не выше 100° (рис. 127). Насыщенная хлористым хромилом струя азота встречается в железном тройнике со струей фтора, который подают со скоростью приблизительно 60—70 *мл/мин*. Нагретую до 200° газовую смесь пропускают через никелевую реакционную трубку диаметром приблизительно 3 *см* с электрообогревом. Вместо никелевой трубки можно пользоваться трубкой из спекшегося глинозема с медными колпачками (ср. синтез BiF_5, стр. 119). Реакционная смесь проходит в кварцевую U-образную трубку, колена которой должны иметь внутренний диаметр, по меньшей мере, 15 *мм*. Здесь реакционные продукты в результате охлаждения смесью сухого льда с ацетоном конденсируются. Во избежание проникновения в установку влаги из воздуха к ней присоединяют осушительную трубку, наполненную свежеобезвоженным фтористым калием.

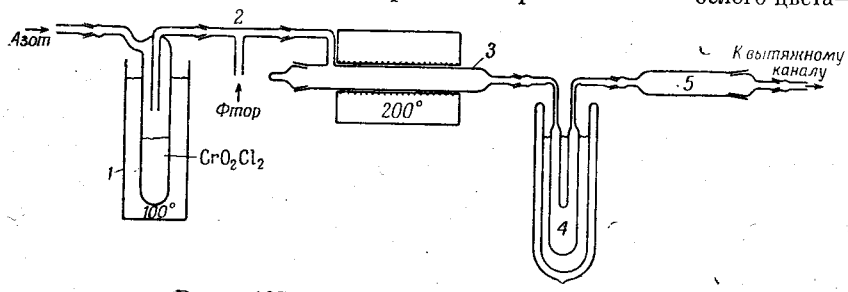


Рис. 127. Получение фтористого хромила.

1—глицериновая баня; *2*—железный тройник; *3*—никелевая трубка; *4*—кварцевая ловушка, погруженная в сухой лед с ацетоном; *5*—трубка с фтористым калием.

Когда достаточное количество вещества (бурая войлокоподобная масса) сконденсируется в U-образной трубке, глицериновую баню заменяют ледяной и через установку вместо фтора пропускают азот до полного вытеснения фтора. Затем, продолжая пропускать азот, удаляют охлаждающую баню под U-образной трубкой. Коричневая масса обесцвечивается и образует грязно белую пробку, напоминающую по своей структуре войлок. Прекратив пропускание азота, оба колена U-образной трубки запаивают в верхних суженных местах и таким образом сохраняют CrO_2F_2 в виде устойчивой белой модификации.

Свойства. Газообразный CrO_2F_2 окрашен в красно-бурый цвет. В твердом виде существуют две модификации. Первая, окрашенная в цвета от красно-бурого до черно-красного, неустойчива (особенно на свету, в ультрафиолетовом свете или при нагревании); ее можно сохранять только в темноте в условиях охлаждения свежеконденсированного продукта жидким воздухом до температуры около —190°. Кристаллизуется в ромбической и моноклинной системе. Давление пара при 0° 24 *мм* рт. ст. Вторая (полимерная) модификация—грязно белого цвета—отличается устойчивостью; она испаряется только выше 200° с образованием красно-бурых паров CrO_2F_2.

Литература. v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., **247**, 140 (1941).

ШЕСТИФТОРИСТЫЙ МОЛИБДЕН (ГЕКСАФТОРИД МОЛИБДЕНА)

MoF_6

$$Mo + 3F_2 = MoF_6$$
$$96{,}0 \quad 114{,}0 \quad 210{,}0$$

Молибден фторируют в установке, описанной при изложении синтеза SF_6 (стр. 106; никелевая реакционная трубка, кварцевый конденсационный сосуд). Порошкообразный молибден вносят в реакционную трубку в лодочке из спекшегося глинозема или из платины. Конденсационную ловушку охлаждают жидким кислородом или (в случае отсутствия последнего) смесью сухого льда с ацетоном. После заполнения установки газообразным фтором никелевую трубку осторожно нагревают до начала реакции. Когда начнется реакция фторирования, реакционную трубку необходимо время от времени охлаждать (проще всего это делать, обкладывая ее мокрыми тряпками). В кварцевой ловушке конденсируется белый MoF_6 вместе с небольшим количеством оксифторидов ($MoOF_4$ и MoO_2F_2), образующихся за счет кислорода,

содержащегося во фторе. Для удаления примесей по окончании фторирования MoF_6 следует несколько раз перегнать в кварцевой установке.

Испытание препарата на чистоту производят, определяя его точку плавления. Хранят MoF_6 в запаянных кварцевых ампулах.

Свойства. Белое кристаллическое, очень гигроскопичное и реакционноспособное вещество. С водой реагирует с шипением. Образует на влажном воздухе голубовато-белый туман.

Т. пл. 17,5°; т. кип. 35,0°. $D_{ж}^{19}$ 2,543.

Литература. Ruff O., Ascher E., Z. anorg. Chem., 196, 418 (1931).

ШЕСТИФТОРИСТЫЙ ВОЛЬФРАМ (ГЕКСАФТОРИД ВОЛЬФРАМА)

WF_6

$$W + 3F_2 = WF_6$$

183,92 114,0 297,92

В установке, описанной при изложении синтеза SF_6 (см. стр. 106), порошкообразный вольфрам «сжигают» в токе фтора в лодочке из спекшегося глинозема. Очистку продукта реакции осуществляют путем многократной перегонки.

Для контроля степени чистоты, кроме определения точки плавления, можно пользоваться определением молекулярного веса по измерению в кварцевой колбе плотности пара.

Продукт сохраняют в стеклянных или кварцевых ампулах.

Свойства. Бесцветный газ. В жидком состоянии слегка желтоватый, в твердом состоянии белый. Очень гигроскопичен.

Т. пл. 2,3°; т. кип. 17,5°. $D_{ж}^{15}$ 3,441. Кристаллизуется в ромбической системе.

Литература. Ruff O., Ascher E., Z. anorg. Chem., 196, 413 (1931); Henkel P., Klemm W., ibid., 222, 68 (1935).

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ УРАН (ТЕТРАФТОРИД УРАНА)

UF_4

$$UO_3 + 2CF_2Cl_2 = UF_4 + Cl_2 + COCl_2 + CO_2$$

286,07 241,84 314,07 70,91 98,92 44,01

Дихлордифторметан (фриген, фреон 12) пропускают через предохранительный клапан, счетчик пузырьков, наполненный серной кислотой, и трубку с фосфорным ангидридом в стеклянную или кварцевую реакционную трубку диаметром 2,5 *см* и длиной 40 *см* (рис. 128). Эта трубка вставлена в короткую трубчатую электрическую печь, нагреваемую до 400°. В реакционной трубке между тампонами из стеклянной ваты находится измельченный в порошок UO_3. Образующиеся при реакции газы отводятся в вытяжной канал.

Сначала через установку в течение часа пропускают сухой кислород, а печь нагревают до 400°. После этого кислород вытесняют током CF_2Cl_2 со скоростью 1 *л/час*. При 400° реакция начинается немедленно. За ходом ее

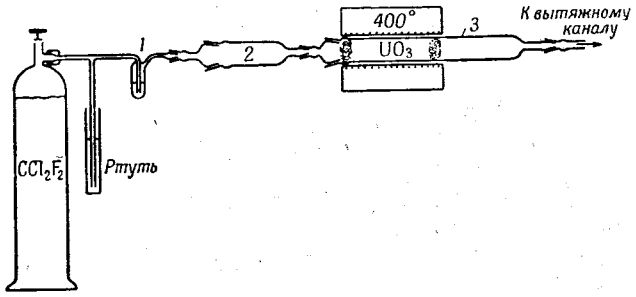


Рис. 128. Получение четырехфтористого урана.
1—счетчик пузырьков, наполненный серной кислотой; *2*—трубка с фосфорным ангидридом; *3*—кварцевая или стеклянная трубка.

можно следить по постепенному изменению окраски продукта, приобретающего зеленый цвет.

По окончании реакции продукт охлаждают в медленном токе CF_2Cl_2. Таким путем получают весьма чистый UF_4. Выход практически количественный.

Свойства. Зеленый порошок, термически устойчивый до температуры 1100°. При нагревании на воздухе переходит в U_3O_8.

Т. пл. > 1100°.

Литература. Booth H. S., Krasny-Ergen W., Heath R. E., J. Amer. Chem. Soc., 68, 1969 (1946).

ШЕСТИФТОРИСТЫЙ УРАН (ГЕКСАФТОРИД УРАНА)

UF_6

$$U_3O_8 + 3F_2 = 3UF_6 + 4O_2$$

842,21 114,0 828,21 128,0

Фторирование проводят в установке, описанной при изложении синтеза SF_6 (стр. 106). Высушенный и измельченный порошок U_3O_8, помещенный в никелевую лодочку, взаимодействует с фтором при температуре 650°. Температуру следует по возможности поднять выше 600°, так как в противном случае будет образовываться главным образом оксифторид UOF_4.

В кварцевой ловушке собирается UF_6, который затем для связывания следов HF смешивают с NaF и несколько раз возгоняют в вакууме в кварцевой установке.

Продукт сохраняют в кварцевых ампулах. Большие количества лучше сохранять в стальных баллонах, снабженных игольчатыми вентилями.

Свойства. Мол. вес 352,14. Белые (в неочищенном состоянии желтоватые) кристаллы. Дымят на воздухе. В воде протекает бурный гидролиз. Очень чистый UF_6 стекла не разъедает.

Т. пл. 69,5° (под давлением); т. возг. 56,2°. $D^{64,052}$ (в тройной точке) 3,63; $D_{тв}$ 4,87. Кристаллизуется в моноклинной системе.

Литература. Kwasnik W., Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), 23, 18; герм. пат. заявка J 72863.

ДВУХФТОРИСТЫЙ МАРГАНЕЦ (ДИФТОРИД МАРГАНЦА)

MnF_2

$$MnCO_3 + 2HF = MnF_2 + CO_2 + H_2O$$
$$114,94 \quad 40,02 \quad 92,93 \quad 44,01 \quad 18,02$$

Во взятую в избытке 40%-ную плавиковую кислоту, налитую в платиновую или свинцовую чашку, вносят $MnCO_3$. Затем с бледнорозового MnF_2 сливают жидкость и продукт реакции высушивают при 110°.

Для перевода продукта в кристаллическую форму 160 *г* MnF_2 нагревают в платиновом тигле с 220 *г* $MnCl_2$ до плавления, дают медленно охладиться и промывают продукт водой и разбавленной уксусной кислотой на холоду. Высушивание производят при 110°.

Свойства. Розовые квадратные призмы. Растворимость: 1,06 *г* в 100 *мл* воды. Растворим в разбавленной плавиковой кислоте, легко растворим в концентрированных соляной и азотной кислотах.

Т. пл. 856°. *D* 3,98. Кристаллизуется в тетрагональной системе (по типу рутила).

Литература. Moissan H., Venturi, C. R., 130b, 1158 (1900).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ МАРГАНЕЦ (ТРИФТОРИД МАРГАНЦА)

MnF_3

$$2MnJ_2 + 13F_2 = 2MnF_3 + 4JF_5$$
$$617,50 \quad 494,0 \quad 223,86 \quad 887,64$$

Способом, описанным при изложении синтеза MoF_6 (стр. 140), в платиновой или изготовленной из спекшегося глинозема лодочке свежеплавленный и растертый в порошок MnJ_2 фторируют элементарным фтором. Происходит саморазогревание и JF_5 улетучивается. Затем реакционную трубку нагревают до 250°, продукту дают охладиться в токе фтора, фтор вытесняют струей сухого азота и препарат сейчас же переносят в ампулы.

Таким же путем безводный MnF_2 при температуре 250° может быть переведен в MnF_3.

Продукт сохраняют в запаянных стеклянных ампулах.

Свойства. Мол. вес 111,93. Соль окрашена в красный цвет. Термически стойка до 600°; водой гидролизуется. *D* 3,54.

Литература. Moissan H., C. R., 130c, 622 (1900); v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., 244, 346 (1940).

ГЕКСАФТОРОМАНГАНАТ КАЛИЯ

K_2MnF_6

$$3K_2MnO_4 + 8HF = K_2MnF_6 + 4H_2O +$$
$$591,39 \quad 160,00 \quad 247,13 \quad 72,00$$
$$+ 2KF + 2KMnO_4$$
$$116,20 \quad 316,06$$

В платиновой чашке K_2MnO_4 растворяют в 40%-ной фтористоводородной кислоте. При этом происходит сильное разогревание. Полученный темный красно-фиолетовый раствор концентрируют. При охлаждении выделяется смесь K_2MnF_6 с $KMnO_4$. Смесь кристаллов экстрагируют фтористоводородной кислотой и перекристаллизовывают из горячей фтористоводородной кислоты. В результате получают чистый K_2MnF_6 в виде желтых кристалликов.

Другой метод получения основан на реакции

$$2KCl + MnCl_2 + 3F_2 = K_2MnF_6 + 2Cl_2.$$

Синонимы. Гексафторид калия-марганца. Гексафторманганат (IV) калия.

Свойства. Золотисто-желтые прозрачные таблички. При нагревании K_2MnF_6 окрашивается в красно-бурый цвет, при охлаждении снова приобретает первоначальную окраску. Вода разлагает его с выделением гидрата $MnO_2 \cdot aq$. Кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. Weinland R. F., Lauenstein O., Z. anorg. Chem., 20, 40 (1899); Huss E., Klemm W., ibid., 262, 25 (1950).

ШЕСТИФТОРИСТЫЙ РЕНИЙ (ГЕКСАФТОРИД РЕНИЯ)

ReF_6

$$Re + 3F_2 = ReF_6$$
$$186,31 \quad 114,00 \quad 300,31$$

В лодочке из плавикового шпата, находящейся в трубке из того же материала, порошкообразный рений обрабатывают фтором, не содержащим кислорода. Поскольку фтор предварительно очищают от примеси кислорода в вакуумной установке, то в ней же следует провести и фторирование рения. Для этой цели трубку

из плавикового шпата следует поместить в никелевую или медную трубку.

Фтор, находящийся в кварцевой ловушке, охлаждаемой свежим жидким воздухом или

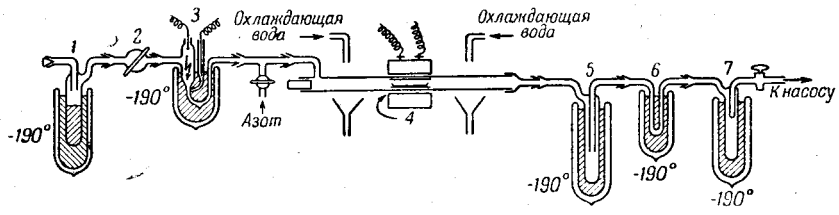


Рис. 129. Получение шестифтористого рения.

1—запасной сосуд для фтора; *2*—медный мембранный вентиль; *3*—разрядная трубка; *4*—трубка и лодочка из плавикового шпата с рением; *5*—*7*—кварцевые ловушки.

жидким азотом (рис. 129), пропускают под давлением 20—35 *мм* рт. ст. через газоразрядную трубку (~ 5000 *в*, 0,012 *а*), погруженную в жидкий воздух. Здесь кислород, содержащийся в сыром фторе, переходит в O_2F_2 и вымораживается. Очищенный таким путем фтор пропускают через нагретый электрическим нагревателем до 125° порошкообразный рений. Газообразные продукты реакции попадают в две кварцевые ловушки, охлаждаемые жидким воздухом (или, лучше, жидким кислородом), в которых они осаждаются в виде твердого кристаллического вещества. К этим ловушкам присоединена еще одна кварцевая ловушка для защиты продукта реакции от влаги воздуха. В конце установки имеется кран, при помощи которого можно перекрывать выходную трубку или же присоединять установку к водоструйному насосу.

Шлифы установки ничем не смазывают, а снаружи их уплотняют пицеином. Перед началом получения препарата всю установку прогревают в токе азота для удаления адсорбированной на стенках воды.

Как только порошкообразный рений приходит в соприкосновение с фтором, в конденсационных ловушках появляется белый, голубой и фиолетовый туман. Затем конденсируется почти бесцветный ReF_6.

После получения препарата через установку пропускают сухой азот для вытеснения избытка фтора. Затем ReF_6 возгоняют в вакууме в кварцевом приборе. В связи с высокой реакционной способностью ReF_6 по отношению к кварцу эту возгонку проводят только один раз. Фракционированная перегонка в данном случае недопустима, так как при этом увеличивается количество образующегося $ReOF_4$.

Продукт сохраняют в кварцевых ампулах, помещенных в жидкий кислород или сухой лед.

Свойства. Бледножелтый пушистый кристаллический, чрезвычайно гигроскопичный порошок; дымит на воздухе с образованием голубого тумана, причем сам окрашивается в темнофиолетовый цвет. Азотная кислота растворяет ReF_6 с образованием белых паров. ReF_6 сильно разъедает стекло; кварц разъедает лишь в незначительной степени. По отношению к меди ReF_6 устойчив до температуры 150°. Концентрированная серная кислота, бензол, уксусная кислота, парафиновое масло, спирт, эфир и ацетон тотчас же вызывают почернение препарата.

Т. пл. 18,8°; т. кип. 47,6°. $D_ж^{19}$ 3,616.

Литература. Ruff O., Kwasnik W., Z. anorg. Chem., **209**, 113 (1932); Ruff O., Kwasnik W., ibid., **219**, 65 (1934).

ДВУФТОРИСТОЕ ЖЕЛЕЗО (ДИФТОРИД ЖЕЛЕЗА) FeF_2

$$FeCl_2 + 2HF = FeF_2 + 2HCl$$
$$126{,}76 \quad 40{,}00 \quad 93{,}85 \quad 72{,}91$$

В описанной при изложении синтеза CoF_2 установке (рис. 130) $FeCl_2$ обрабатывают безводным HF. Реакция идет уже при комнатной температуре. Полученный таким путем продукт аморфен. Чтобы перевести FeF_2 в кристаллическое состояние, его необходимо нагреть до 1000°.

Свойства. Белый порошок, плохо растворимый в воде, нерастворимый в спирте, эфире и бензоле.

Т. пл. >1100°; т. возг. ~ 1100°. D 4,09. Кристаллизуется в тетрагональной системе (по типу рутила).

Литература. Poulenc C., C. R., **115**, 942 (1892); Poulenc C., Ann. Chim. Phys., (7) **2**, 53 (1894).

ТРЕХФТОРИСТОЕ ЖЕЛЕЗО (ТРИФТОРИД ЖЕЛЕЗА) FeF_3

$$FeCl_3 + 3HF = FeF_3 + 3HCl$$
$$162{,}22 \quad 60{,}00 \quad 112{,}85 \quad 109{,}36$$

В установке, описанной при изложении синтеза CoF_2 (рис. 130), безводное FeCl обрабатывают безводным HF до прекращения выделения HCl. Реакция протекает уже при комнатной температуре и в результате ее образуется аморфное FeF_3. Чтобы получить FeF_3 в кристаллическом состоянии, его необходимо нагреть до 1000°.

Синоним. Фторид железа (III).

Свойства. Зеленоватый порошок, трудно растворимый в воде (при 25° в 100 *мл* воды растворяется 0,091 *г*), легко растворим в разбавленной плавиковой кислоте,

нерастворим в спирте, эфире и бензоле. Т. возг. >1000°. *D* 3,87. Кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. Poulenc C., C. R., 115, 944 (1892); Poulenc C., Ann. Chim. Phys., (7) 2, 57 (1894).

ДВУФТОРИСТЫЙ КОБАЛЬТ (ДИФТОРИД КОБАЛЬТА)

CoF_2

$$CoCl_2 + 2HF = CoF_2 + 2HCl$$
$$129{,}85 \quad 40{,}00 \quad 96{,}94 \quad 72{,}90$$

Кристаллический $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ полностью обезвоживают в стеклянной трубке в токе HCl (200°). За процессом обезвоживания удобно следить по переходу розовой окраски соли в синюю. Затем $CoCl_2$ в лодочке из плавикового шпата помещают в железную трубку (рис. 130)

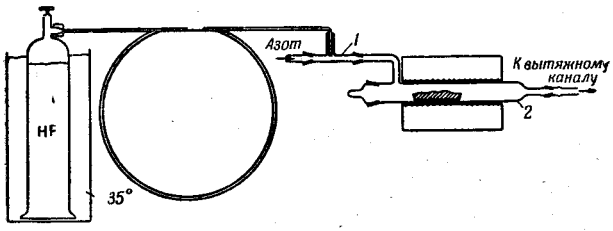


Рис. 130. Получение двуфтористого кобальта.
1—железный тройник; *2*—железная трубка.

и при 300° над ним пропускают безводный HF до прекращения выделеления HCl в конце трубки. В заключение избыток HF вытесняют током сухого азота.

Описанная установка пригодна для всех реакций фторирования, при которых в результате действия безводного HF образуются нелетучие твердые фториды (CrF_2, CrF_3, VF_3, FeF_2, FeF_3).

Продукт применяют для получения CoF_3.

Свойства. Розово-красный порошок; плохо растворим в воде; легко растворим в минеральных кислотах при нагревании.

Т. кип. 1100—1200°. *D* 4,43. Кристаллизуется в тетрагональной системе (по типу рутила).

Литература. Ruff O., Ascher E., Z. anorg. Chem., 183, 193 (1929); Burford W. B., Ind. Eng. Chem., 39, 321 (1947).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ КОБАЛЬТ (ТРИФТОРИД КОБАЛЬТА)

CoF_3

I. $$2CoF_2 + F_2 = 2CoF_3$$
$$193{,}88 \quad 38{,}00 \quad 231{,}88$$

CoF_2 (см. выше) обрабатывают фтором в установке, описанной при изложении синтеза ClF_3 (стр. 130). Медленно начинающаяся реакция при нагревании реакционной трубки до 75° протекает энергично. За счет теплоты реакции температура повышается до 200°. Продукт реакции охлаждают в токе фтора, а избыток последнего вытесняют сухим азотом. Выход составляет 91%, считая на CoF_2.

II. $$2CoCl_2 + 3F_2 = 2CoF_3 + 2Cl_2$$
$$259{,}70 \quad 114{,}00 \quad 231{,}88 \quad 141{,}82$$

или $$Co_2O_3 + 3F_2 = 2CoF_3 + 1^1/_2O_2$$
$$165{,}88 \quad 114{,}00 \quad 231{,}88 \quad 48{,}00$$

Безводный $CoCl_2$ или Co_2O_3 обрабатывают фтором в установке, описанной при изложении синтеза ClF_3). Реакционную трубку постепенно нагревают от комнатной температуры до 300° и поддерживают эту температуру до появления фтора на выходе из установки. После этого избыток фтора вытесняют сухим азотом.

Продукт сохраняют в герметически закрытых стеклянных, кварцевых или металлических сосудах.

Препарат применяют для фторирования органических соединений.

Синоним. Фторид кобальта (III).

Свойства. Мол. вес 115,94. Светлокоричневый порошок; на влажном воздухе тотчас же окрашивается в темнокоричневый цвет; улетучивается в токе фтора при 600—700°, разлагаясь в значительной степени на CoF_2 и фтор. С водой взаимодействует с выделением кислорода.

D 3,88. Кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. I. Belmore E. A., Ewalt W. M., Wojcik B. H., Ind. Eng. Chem., 39, 341 (1947).

II. Ruff O., Ascher E., Z. anorg. Chem., 183, 193 (1929); McBee E. T., et al., Ind. Eng. Chem., 39, 310 (1947).

ДВУФТОРИСТЫЙ НИКЕЛЬ (ДИФТОРИД НИКЕЛЯ)

NiF_2

$$NiCl_2 + F_2 = NiF_2 + Cl_2$$
$$129{,}60 \quad 38{,}00 \quad 96{,}69 \quad 70{,}91$$

Обезвоженный $NiCl_2$ помещают в никелевую лодочку и фторируют при 150° в установке, описанной при изложении синтеза ClF_3 (стр. 130). Затем находящийся в лодочке продукт реакции ($NiF_2 + NiF_4$) нагревают в токе азота или двуокиси углерода до 400—500°, причем NiF_4 переходит в NiF_2 с отщеплением фтора.

Свойства. Желто-зеленый порошок, очень мало растворимый в воде, нерастворимый в спирте и эфире. Возгоняется в токе HF выше 1000°.

D 4,63. Кристаллизуется в тетрагональной системе (по типу рутила).

Литература. Henkel P., Klemm W., Z. anorg. Chem., 222, 74 (1935).

ГЕКСАФТОРОНИКЕЛАТ КАЛИЯ

K_2NiF_6

$$2KCl + NiCl_2 + 3F_2 = K_2NiF_6 + 2Cl_2$$
149,10 129,60 114,00 250,89 141,80

В установке, описанной при изложении синтеза TlF_3 (стр. 130), нагревают в токе фтора в течение 3 час. смесь 2 молей KCl и 1 моля $NiCl_2$ до 275°. После охлаждения избыток фтора вытесняют сухим азотом.

Продукт сохраняют в вакууме в стеклянных запаянных ампулах или в стеклянных сосудах с азотом.

Этот метод широко применяется, например, для получения K_2MnF_6, K_2CrF_6, K_2FeF_6, K_3CoF_7, K_2VF_6 и K_3CuF_6.

Свойства. Яркокрасная соль; взаимодействует с водой с выделением газа (OF_2?), с образованием черного осадка; восстанавливается водородом при 200°.

D 3,03. Кристаллизуется по типу K_2PtCl_6.

Литература. Klemm W., Huss E., Z. anorg. Chem., 258, 221 (1949).

ВОСЬМИФТОРИСТЫЙ ОСМИЙ (ОКТОФТОРИД ОСМИЯ)

OsF_8

$$Os + 4F_2 = OsF_8$$
190,2 152,0 342,2

В установке, описанной при изложении синтеза IrF_6 (см. ниже), фторируют осмий при температуре не выше 250°. Получение и очистка продукта аналогичны получению и очистке IrF_6. Поскольку OsF_8 взаимодействует со смазочными веществами, то в установке для фракционированной перегонки OsF_8 не должно быть смазываемых кранов. При этом синтезе шлифы вместо смазывания уплотняют снаружи пицеином. Выход около 30%. Значительная часть осмия остается в лодочке из плавикового шпата в виде OsF_6.

Продукт сохраняют в запаянных кварцевых ампулах.

Свойства. Лимонно-желтый порошок. В парообразном состоянии бесцветен; на влажном воздухе образует белый туман, быстро окрашивающийся в голубоватый цвет. Имеет своеобразный запах; вызывает во рту ощущение металлического вкуса, чрезвычайно сильное раздражение слизистых оболочек носа и глаз и немедленное появление на коже черных пятен и ожогов. Чрезвычайно реакционноспособное вещество; выше 225° отщепляет фтор. При растворении в щелочах гидролизуется.

Т. пл. 34,4°; т. кип. 47,3°. $D_{ж}^{47}$ 2,74; $D_{тв}^{-183}$ 3,87.

Литература. Ruff O., Tschirch F. W., Ber. dtsch. chem. Ges., **46**, 929 (1913); Henkel P., Klemm W., Z. anorg. Chem., 222, 68 (1935).

ШЕСТИФТОРИСТЫЙ ИРИДИЙ (ГЕКСАФТОРИД ИРИДИЯ)

IrF_6

$$Ir + 3F_2 = IrF_6$$
193,1 114,0 307,1

Иридий в лодочке из плавикового шпата помещают в трубку из того же материала и фторируют в электрической печи при 240° (рис. 131).

Вместо трубки из плавикового шпата можно применить также и никелевую или платиновую трубку. Фтор сначала пропускают через кварцевую ловушку *1*, охлаждаемую до температуры от —170 до —183° (для вымораживания HF), а затем через реакционную трубку печи. Образующиеся при реакции газы проходят через две кварцевые U-образные трубки или ловушки *1* и *3*. Ловушку *2* охлаждают до —78°, ловушку *3*—до —183°. В конце установки присоединена газовая ловушка *4* (—183°), защищающая препарат от проникновения влаги из воздуха.

Трубку из плавикового шпата соединяют с кварцевыми частями установок на шлифах, уплотненных снаружи смесью асбеста с жидким стеклом.

Сначала через установку пропускают сухой азот и нагревают все кварцевые части для удаления следов влаги. Затем начинают пропускать ток фтора и охлаждают газовые ловушки. Как только над иридием появляется фтор, из реакционной трубки начинают выделяться желтые пары IrF_6, конденсирующиеся в ловуш-

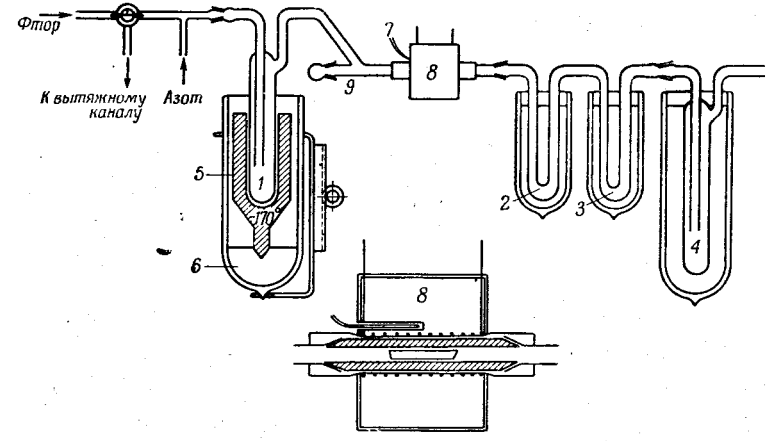


Рис. 131. Получение шестифтористого иридия.

1—кварцевая ловушка; *2*—кварцевая U-образная трубка, охлаждаемая до —78° смесью сухого льда со спиртом; *3*—такая же трубка, охлаждаемая до —183° жидким воздухом; *4*—газовая ловушка; *5*—медный блок; *6*—сосуд с жидким воздухом; *7*—термопара; *8*—печь(260°); *9*—кварцевая трубка.

ках. По окончании фторирования через трубку снова пропускают азот для удаления избытка фтора. IrF_6 очищают фракционированной перегонкой в кварцевой вакуумной установке без кранов и затем перегоняют в кварцевые ампулы, которые тотчас же запаивают.

Продукт сохраняют в кварцевых ампулах.

Свойства. Светложелтые блестящие листочки и иголочки; при температуре выше —15° становятся интенсивно золотисто-желтыми и стекловидными. Очень гроскопичен. Разрушает стекло. Начиная от темпе туры 400° вызывает коррозию платины. При комнат температуре под действием галогенов восстанавливает до IrF_4.

Т. пл. 44,4°; т. кип. 53°. $D_{тв}^{-190} \sim 6$. Кристал зуется в тетрагональной системе.

Литература. Ruff O., Fischer J., Z. anor Chem., 179, 166 (1929).

РАЗДЕЛ 5

ХЛОР, БРОМ, ИОД

М. ШМЕЙССЕР

ХЛОР

Cl_2

Продажный жидкий хлор, полученный электролизом, не является чистым продуктом, а поэтому должен быть подвергнут очистке (метод I).

Газообразный хлор, почти с самого начала не содержащий таких примесей, как кислоты и окислы хлора, образуется при взаимодействии гидрата двуокиси марганца с чистой соляной кислотой (метод II).

I. Хлор из стальных баллонов пропускают через две промывные склянки или колонки с концентрированной серной кислотой, затем через трубку или колонку с окисью кальция (для связывания иногда содержащегося в хлоре хлористого водорода), через трубку с фосфорным ангидридом и, наконец, сжижают в приемнике, охлаждаемом смесью ацетона с сухим льдом. Жидкий хлор многократно испаряют и снова конденсируют, непрерывно откачивая не конденсирующиеся при охлаждении газы (кислород). Затем его подвергают фракционированной перегонке в высоком вакууме и перегоняют в приемники, охлаждаемые жидким воздухом (об установке для этой цели см., например, в гл. I, стр. 53 и сл.). Используется только средняя фракция.

II. $$\underset{\sim 100}{MnO_2 \cdot xH_2O^*} + \underset{145{,}88}{4HCl} = \underset{70{,}91}{MnCl_2} + (x+2)H_2O + Cl_2$$

К осажденному гидрату двуокиси марганца (например, к 86%-ному препарату Мерка) в колбу с пришлифованной пробкой (через которую проходят капельная воронка и газоотводная трубка) по каплям приливают концентрированную соляную кислоту (D 1,16), не содержащую воздуха. Выделение газа можно регулировать нагреванием.

Образующийся хлор пропускают через воду (для удаления захваченного им хлористого водорода) и через серную кислоту или, как указано в методе I, через серную кислоту, затем через трубку с окисью кальция и трубку с фосфорным ангидридом и, наконец, конденсируют в приемнике, охлаждаемом смесью сухого льда с ацетоном. Относительно дальнейшей очистки см. метод I.

Другие методы получения. III. Хлор можно получить электролизом раствора NaCl, насыщенного HCl, в электролизере, описанном Боденштейном и Полем. Содержание кислорода в полученном таким путем хлоре составляет 0,01%.

Для получения небольших количеств очень чистого хлора можно воспользоваться следующими методами.

IV. Нагреванием в вакууме до 250° $AuCl_3$ (полученного из дисперсного золота и высушенного хлора).

V. Путем возгонки и кристаллизации в высоком вакууме. Чистота полученного по этому методу хлора контролируется измерением скорости образования фосгена из $CO+Cl_2$ (замедляемой присутствием малейших примесей).

Наиболее эффективный метод удаления следов кислорода из хлора состоит (по Клеменцу) в пропускании через жидкий хлор при —78° в течение дня водорода наивысшей чистоты.

Свойства. Желто-зеленый газ с резким запахом. Т. пл. —101,0°; т. кип. —34,0°. Теплота плавления 1531 *кал/моль*. Теплота испарения 4878 *кал/моль*. Давление в тройной точке 10,4 *мм* рт. ст.; критическая температура 143,5°; критическое давление 76,1 *am*. $D_{ж}^{-34}$ 1,557. Растворимость в воде: при 0° 1 объем воды растворяет 4,6, при 50°—1,22, при 90°—0,39 объема хлора.

Хлор разъедает резину, пробку, смазочные вещества для кранов и действует на ртуть; его можно сохранять в стеклянных сосудах над концентрированной серной кислотой и в сжиженном состоянии в стальных баллонах. Со многими металлами хлор реагирует энергично лишь при повышенной температуре, например со сталью при температуре выше 250° [G. Heinemann, F. G. Garrison, P. A. Haber, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., 38, 497(1946)].

Литература. I. Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, 2 Aufl., Wien, 1948, S. 153.

* $x \approx 0{,}8$ для 86%-ного продукта.

II. Wöhler L., Streicher S., Ber. dtsch. chem. Ges., 46, 1596 (1913); Giauque W. F., Powell T. M., J. Am. Chem. Soc., 61, 1970 (1939).
III. Bodenstein M., Z. Elektrochem., 22, 204 (1916).
IV. Coehn A., Jung G., Z. phys. Chem., 110, 705 (1924); v. Wartenberg H., Henglein F. A., Ber. dtsch. chem. Ges., 55, 1003 (1922).
V. Fye P. M., Beaver J. J., J. Am. Chem. Soc., 63, 1268 (1941).

ГИДРАТ ХЛОРА

$Cl_2 \cdot 6H_2O$

$$Cl_2 + 6H_2O = Cl_2 \cdot 6H_2O$$
$$70{,}91 \quad 108{,}12 \quad 179{,}03$$

I. Хлор при 0° пропускают в воду до образования жидкой кашеобразной массы; раствор от этой массы отсасывают на фильтровальной воронке (с пористой пластинкой), окруженной охлаждающей рубашкой с ледяной водой. Полученные таким образом полностью отделенные от воды кристаллы помещают в стеклянную трубку, трубку запаивают и нагревают до 30—40°. При этом хлоргидрат разлагается на хлор (перешедший в жидкое состояние под действием собственного давления) и воду, насыщенную хлором. Запаянную трубку охлаждают в большой водяной бане в течение 2 суток с 40 до 0°. При этом компоненты снова соединяются с образованием хорошо оформленных кристаллов.

II. Еще более совершенные по форме кристаллы можно получить следующим путем.

Приготовленный по приведенному выше методу гидрат хлора помещают в одно из колен толстостенной U-образной трубки и трубку запаивают. После этого гидрат разлагают нагреванием, а образовавшийся хлор конденсируют в другом колене, погруженном в охлаждающую смесь. Затем охлаждающую смесь удаляют и колено трубки, содержащее насыщенную хлором воду, опускают в сосуд с холодной водой. Через некоторое время в этом колене образуются большие блестящие бледножелтые кристаллы.

Свойства. Желтые кристаллы. Т. разл. 9,6° (при 1 *атм*); критическая т. разл. 28,7° (при 6 *атм*); давление диссоциации при 0° 252 *мм* рт. ст. D 1,29 (вычисленный).

Литература. I. Biewend E., J. prakt. Chem., 15, 440 (1838); Roozeboom H. W. B., Rec. trav. chim., 3, 59 (1884); 4, 65 (1885).
II. Ditte A., C. R., 95, 1283 (1882); Villard P., Ann. chim., (7) 11, 292 (1897); v. Stackelberg M., Naturwiss., 36, 327, 359 (1949); Schröder, Die Chemie der Gashydrate, Stuttgart, 1926.

БРОМ

Br_2

Продажный бром (даже наивысшей чистоты) содержит еще около 0,05% хлора и следы иода, а поэтому при особых требованиях, предъявляемых к его чистоте, подлежит очистке.

I. Для удаления большей части оставшейся примеси хлора бром в течение долгого времени сохраняют в смеси с мелкоистертым KBr, после чего его отгоняют в высоком вакууме от KBr в ловушку, охлажденную смесью сухого льда с эфиром.

II. По Хенигшмиду и Бакстеру, совершенно чистый бром получают следующим способом. Концентрированный раствор $CaBr_2$ или KBr помещают в круглодонную колбу, снабженную пришлифованной к ней капельной воронкой и согнутой под прямым углом газоотводной трубкой. Последняя проходит через холодильник и погружена в сосуд с водой наивысшей чистоты, охлажденной льдом. Необходимый для этого метода очень чистый $CaBr_2$ получают, приливая по каплям к аммиачному известковому молоку бром, уже подвергнутый описанной выше очистке. Известковое молоко, в свою очередь, получают из извести наивысшей чистоты, не содержащей других галогенов. К раствору добавляют бром (чистый для анализа) и снова отгоняют его из этого раствора. По мере того как бром отгоняется из раствора через капельную воронку, в колбу вводят под раствор $CaBr_2$ или KBr новые порции брома. Отогнанный бром вводят в горячий раствор оксалата калия, предварительно подвергнутого для полной очистки от галогенов перекристаллизации. Таким путем бром восстанавливают до KBr. Раствор KBr упаривают, причем время от времени добавляют подкисленный раствор $KMnO_4$ для выделения небольших количеств брома. Последний при выпаривании вытесняет иод, который иначе мог бы оставаться в растворе. По Бакстеру, для той же цели в раствор время от времени вводят небольшие количества ранее полученного совершенно чистого брома. Выкристаллизовавшийся KBr расплавляют в платиновом тигле для разрушения следов органических веществ. После этого препарат можно считать вполне очищенным от примеси хлора и иода.

При действии на KBr чистейшим не содержащим галогенов $K_2Cr_2O_7$ и самой чистой H_2SO_4 (предварительно очищенной путем перегонки над $K_2Cr_2O_7$ и отбрасывания первого погона) бром выделяется в чистом виде. Однако это

происходит при использовании лишь $^3/_4$ необходимого количества $K_2Cr_2O_7$, а поэтому бром необходимо снова отогнать из раствора KBr. Для удаления HBr перегнанный бром промывают водой, отделяют его от воды и высушивают чистейшими окисью кальция и бромистым кальцием или фосфорным ангидридом. Наконец, его отгоняют от названных веществ в вакууме.

Свойства. Мол. вес 159,84. Красно-бурая жидкость с сильным запахом. D 3,14.

Т. пл.—7,3°; т. кип. 58°. Растворимость при 20°: 3,53 *г* брома в 100 *г* воды.

Литература. I. Noyes W. A., jr., J. Am. Chem. Soc., **45**, 1194 (1923).

II. Hönigschmid O., Zintl E., Liebigs Ann. Chem., **433**, 216 (1923); Baxter G. P., Moore C. J., Boylston A. C., J. Am. Chem. Soc., **34**, 260 (1912).

ГИДРАТ БРОМА

$Br_2 \cdot 8H_2O$

$$Br_2 + 8H_2O = Br_2 \cdot 8H_2O$$
159,80 144,16 303,96

Четырехпроцентный (по весу) раствор брома в воде охлаждают до 0° (указанная концентрация соответствует количеству брома, которое вода при 0° может растворить до получения насыщенного раствора). При этом выделяется незначительное количество гидрата брома, а именно около 4% всей смеси брома с водой (обыкновенно кристаллы этого гидрата выделяются лишь после внесения в колбу в виде затравки небольшого количества гидрата брома или после временного охлаждения раствора до —5° с последующим доведением температуры снова до 0°). Кристаллы отсасывают через воронку со стеклянным пористым фильтром, окруженную охлаждающей рубашкой с ледяной водой.

Для образования более крупных кристаллов полученный гидрат вместе со взятой в большом избытке 4%-ной бромной водой помещают в трубку, которую в продолжение около 4 недель сохраняют на льду. Один раз в день трубку нагревают до 5—6°.

Свойства. Гранатово-красные кристаллы, которые можно сохранять лишь в запаянной трубке при температурах ниже 6,2°. Критическая т. разл. 6,2° при 93 *мм* рт. ст.; давление диссоциации при 0° 45 *мм* рт. ст. $D^0_{тв}$ 1,49.

Сообщение Гарриса [W. H. Harris, J. Chem. Soc. (London), **1933**, 582] о том, что гидрат брома отвечает формуле $Br_2 \cdot 10H_2O$, а не формуле $Br_2 \cdot 8H_2O$, повидимому, не заслуживает доверия (ввиду незначительной точности метода Гарриса).

Литература. Roozeboom H. W. B., Rec trav. chim., **3**, 73 (1884); **4**, 65 (1885); v. Stackelberg M., Naturwiss., 36, 327, 359 (1949); Giran H., C. R., **159**, 246 (1914).

ИОД

J_2

Продажный KJ даже наивысшей чистоты, служащий для получения особенно хорошо очищенного иода, может содержать примеси хлора, брома, цианистого иода, сульфатов, карбонатов и сульфидов щелочных металлов, а также частичек пыли органического характера. Поэтому иод, предназначенный для специальных целей, необходимо подвергать соответствующей очистке.

I. Получение иода наивысшей чистоты по Хенигшмиду:

$$2KJ + CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuJ + K_2SO_4 + J + 5H_2O$$
332,02 249,60 190,45 174,26 126,91 90,00

Раствор взятого в избытке KJ («чистого для анализа») приводят во взаимодействие с раствором трижды перекристаллизованной совершенно очищенной от галогенов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. После выпадения иодистой меди (CuJ) раствор иода в KJ декантируют и подвергают перегонке. Иод отгоняется с водяным паром. Воду сливают, иод еще раз отгоняют из раствора в иодистом калии и затем—из раствора в чистой воде. Раствор из полученного иода отсасывают через стеклянный пористый фильтр, иод высушивают в эксикаторе над концентрированной серной кислотой и, наконец, возгоняют в токе азота в кварцевой трубке.

II. В тех случаях, когда не требуется предельной чистоты препарата, имеющийся в продаже иод или иод, регенерированный из отходов, возгоняют по методу В. А. Плотникова сначала над иодистым калием, затем над окисью бария и сохраняют в сосудах с пришлифованными пробками в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Свойства. Мол. вес 253,84. Серо-черные чешуйки с металлическим блеском.

Т. пл. 114°; т. кип. 183°. D 4,93. Растворимость при 20°: 0,029 *г* в 100 *мл* воды.

Литература. Hönigschmid O., Striebel W., Z. phys. Chem., (A) **156a** (Bodenstein—Festband), 286 (1931); Guichard M., Ann. Chim. Phys., (9) **7**, 28 (1916); Плотников В. А., Рокотян В. Е., Z. phys. Chem., 84, 365 (1913).

Регенерирование иода из отходов лаборатории

По методу Арндта окисление остатков иодидов проводят при помощи элементарного кислорода с использованием окислов азота в качестве его переносчиков в соответствии с при-

веденными ниже уравнениями реакций:

$$HJ + HNO_2 = J + NO + H_2O, \quad (1)$$

$$NO + {}^1/_2O_2 = NO_2, \quad (2)$$

$$2HJ + NO_2 = 2J + NO + H_2O, \quad (3)$$

$$2NO_2 + {}^1/_2O_2 + H_2O = 2HNO_3. \quad (4)$$

Возможность осуществления этого метода определяется тем, что реакция (4) по сравнению с реакциями (1)—(3) протекает медленно, а поэтому до тех пор, пока иод еще присутствует, существенной потери окислов азота не наблюдается.

Большую бутыль закрывают резиновой пробкой с проведенной сквозь нее и доходящей до дна бутыли газоподводящей трубкой. Эту последнюю соединяют не очень короткой резиновой трубкой с трубкой, вставленной в пустую промывную склянку. Другую трубку промывной склянки присоединяют к газометру, наполненному кислородом из стального кислородного баллона. В бутыль переливают щелочной раствор иодных остатков, предварительно концентрированный упариванием. Бутыль не следует наполнять более чем наполовину. Жидкость подкисляют технической концентрированной серной кислотой, пространство над жидкостью в бутыли заполняют кислородом и неплотно закрывают пробкой. Затем кран газометра закрывают и в бутыль наливают раствор нитрита до тех пор, пока газ, заполняющий пространство над жидкостью, не окрасится в интенсивный красно-бурый цвет; бутыль плотно закрывают пробкой и открывают кран газометра. Тотчас же или через некоторое время после самого легкого взбалтывания кислород начинает быстро поступать в закрытую бутыль. Жидкость в бутыли взбалтывают сначала осторожно, а затем сильно и долго. При этом продолжается бурное засасывание кислорода в бутыль. Время от времени встряхивание следует прерывать, чтобы удостовериться, продолжается ли еще энергичное поступление кислорода в бутыль и окрашивается ли заполненное газом пространство в красно-бурый цвет. Отсутствие указанных явлений свидетельствует о накоплении индифферентных газов (в результате присутствия азота в примененном кислороде или далеко пошедшего восстановления небольшой части окислов азота с образованием N_2O или азота). В этом случае на момент вынимают пробку и если образование двуокиси азота и поглощение кислорода прекратилось, то кран закрывают, добавляют еще некоторое количество раствора нитрита и поступают так же, как было указано выше. П слишком быстром встряхивании бутыли в чале или при внезапном его прекращ некоторое количество жидкости может о заться переброшенным в результате врем ного повышения давления в промывную скл ку. В этом случае поступившая в сосуд но струя кислорода снова вытеснит жидко обратно. Окончание окисления можно уста вить по прекращению поглощения кислор и по обесцвечиванию газовой фазы. По осаждения черного кристаллического иода обходимо убедиться в полноте его выделен для чего прибавляют несколько капель раст ра нитрита.

Затем маточный раствор, содержащий ли около 0,5 *г* иода на литр, декантируют и ос денный иод переносят в круглодонную кол в дальнейшем по мере надобности в нее доб ляют новые порции регенерированного та способом иода. Из круглодонной колбы ио отгоняют с водяным паром. При этом нет нео ходимости пользоваться холодильником. См паров пропускают через трубку большого д метра (10—15 *мм*) непосредственно в середин двухлитровой конической колбы, закрытой п рафинированной корковой пробкой и погруж ной в баню с циркулирующей холодной водо Через второе отверстие в корковую проб вставляют стеклянную трубку длиной ок 0,5 *м* и диаметром 1 *см*. Иод осаждается в виде компактной массы на стенках этой трубки от которых он легко отстает при встряхивани и охлаждении. Его разбивают стеклянной па лочкой, раствор отсасывают и иод отжи мают.

Отделенный иод предварительно высуши вают над хлористым кальцием или концентри рованной серной кислотой в эксикаторе (шли которого смазкой не покрывают), затем ок чательно высушивают и возгоняют. С это целью иод вносят в стоящий на горячей водяно бане стакан без носика, а на стакан ста наполненную холодной водой круглодонну колбу. Колба покрывается влагой и некоторы количеством иода. Колбу заменяют друго прежде, чем со дна ее начнет капать конден сирующаяся вода. Смену колб продолжают производить до тех пор, пока из иода не буде удалена вся влага. Эту операцию заканчива когда иод начинает возгоняться сухим и прочно удерживаться стеклом (при возгонке влажно иода на стенки круглодонной колбы его мож легко смыть с этих стенок струей воды из промывалки).

После того как внешняя стенка высохнет, стакан осторожно нагревают на асбестовой сетке и наполненную водой круглодонную колбу устанавливают таким образом, чтобы через нее могла циркулировать охлаждающая вода. Когда образующаяся корка иода достигает толщины 0,5—1 *см*, ее соскабливают и сбрасывают в запасную склянку. Процесс продолжают до полной возгонки всего иода из стакана.

В отдельных случаях описанный метод можно целесообразно видоизменять.

Если в отходах, содержащих иод, имеется значительное количество железа, то для разрушения комплекса Fe—NO окисление следует проводить при нагревании. Если в отбросах имеются соли ртути или свинца, то рекомендуется следовать методам, описанным в оригинальной литературе [Chem.-Ztg., **47**, 16(1923)].

Другие методы регенерации иода. Метод регенерации иода (и серебра) из отходов, содержащих AgJ, описан в статье Спайса [J. R. Spies, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 118 (1935); Inorganic Syntheses, vol. II, New York—London, 1946, p. 6].

В тех случаях, когда иод приходится регенерировать из органических иодсодержащих соединений, последние целесообразно сначала разрушить смесью $KClO_3$ с хлором [E. M. Marshall, J. Chem. Ed., **7**, 1131 (1930)].

Еще один метод регенерации иода, основанный на разложении хлором, описал Девитт (C. de Witt, J. Chem. Ed., **14**, 215 (1937)].

При хранении отходов, содержащих иод, следует по возможности обращать внимание на то, чтобы в сборник отходов не попадали летучие органические растворители. В тех случаях, когда отходы не содержат нелетучих органических веществ (например, крахмала), можно отказаться от описанной выше перегонки с водяным паром.

Следует обращать особое внимание на то, чтобы в щелочные отходы, содержащие иод, не попадали аммонийные соли. Иначе в результате образования иодистого азота может произойти сильный взрыв!

Литература. Arndt F., Ber. dtsch. chem. Ges., 52, 1131 (1919); Arndt F., Chem.-Ztg., **47**, 16 (1923).

ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД
HCl

I. Ток газообразного HCl, легко регулируемый в любое время, получают, приливая чистую концентрированную соляную кислоту к концентрированной серной кислоте.

Существенной составной частью изображенной на рис. 132 установки является капиллярная трубка. Эта трубка еще до начала выделения хлористого водорода должна быть заполнена соляной кислотой, чтобы обеспечить гидростатическое давление, необходимое для вытекания из трубки соляной кислоты (имеющей меньший удельный вес по сравнению с удельным весом серной кислоты) у дна сосуда. Лишь при таком способе подачи соляной кислоты выделение газа будет вполне равномерным и поддающимся регулированию.

Делительную воронку заполняют 200 *мл* концентрированной серной кислоты и из капельной воронки вливают концентрированную соляную кислоту (D 1,8) в количестве, зависящем от желаемой скорости подачи газообразного HCl. После добавления 200 *мл* соляной кислоты (количество, равное количеству налитой в делительную воронку серной кислоты) получение HCl прерывают, разбавленную кислоту, содержащую лишь совсем небольшое количество HCl, спускают и заменяют ее свежей серной кислотой (в случае добавления большего объема соляной кислоты по сравнению с объемом серной кислоты выделение HCl еще в течение некоторого времени продолжается и после закрытия крана; однако выход HCl при этом понижается). Выход HCl на 200 *мл* концентрированной соляной кислоты составляет 67,4 *г*.

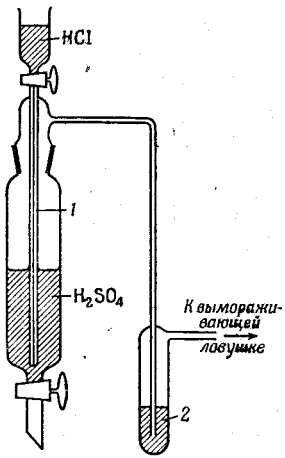


Рис. 132. Получение хлористого водорода.
1—капиллярная трубка; *2*—промывная склянка с концентрированной серной кислотой.

Образовавшийся газ с целью удаления влаги (влага в нем может еще содержаться) пропускают через промывную склянку с концентрированной серной кислотой (применять в этом случае фосфорный ангидрид не рекомендуется вследствие образования летучих фосфорных соединений). Затем газ вымораживают в сосуде, охлаждаемом жидким воздухом. Дальнейшая очистка после запаивания и отделения вымораживающего сосуда от установки для выделения газа производится фракционированной перегонкой с использованием только средней фракции (установка описана в гл. 1 на стр. 53 и сл.).

Если нет необходимости добиваться особенной чистоты образующегося продукта, то приплифованную часть делительной воронки (см. рис. 132) можно заменить резиновой пробкой с двумя отверстиями. Вымораживанием и фракционированной перегонкой хлористого водорода можно в этом случае пренебречь.

Свойства. Мол. вес 36,47. Бесцветный, резко пахнущий газ.

Т. пл.—112°; т. кип. —85,0°. Критическая температура 51,3°; критическое давление 83 *am*. $D_ж^{-85}$ 1,189. Растворимость: 1 объем воды при 15° раство-

ряет около 450 объемов HCl (раствор содержит 42,7 вес. % HCl).

HCl разрушает резину и жирные вещества, применяемые для смазки кранов; стеклянные краны поэтому лучше смазывать в этом случае небольшим количеством концентрированной серной кислоты. Газ можно сохранять над ртутью и над серной кислотой.

II. Чтобы получить очень чистые водные растворы HCl, по Хенигшмиду, разбавляют водой чистую лабораторную соляную кислоту до содержания в ней 20% HCl, несколько раз кипятят ее с небольшой добавкой $KMnO_4$ (для удаления брома и иода) и затем перегоняют через кварцевый холодильник. Если очищенную таким образом соляную кислоту необходимо получить в более концентрированном виде, то из нее при помощи серной кислоты, как описано в методе I, можно выделить газообразный HCl и пропустить его в другую порцию очищенной 20%-ной соляной кислоты до насыщения последней.

Литература. I. Booth H. S., Inorganic syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 147; Sweeney O. R., J. Am. Chem. Soc., **39**, 2186 (1917); Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, 2 Aufl., Wien, 1948, S. 234.

II. Hönigschmid O., Safder Bedr Chan, Birckenbach L., Z. anorg. Chem., **163**, 315 (1927).

БРОМИСТЫЙ ВОДОРОД HBr

В зависимости от того, в каком виде хотят получить HBr (в безводном состоянии или в виде водного раствора, в значительных или небольших количествах и высокой или не столь высокой степени чистоты), применяют описанные ниже различные методы получения.

Методы I и II, пригодные для получения HBr в безводном состоянии, можно видоизменить и использовать для получения водного раствора. Но те методы, которые предназначены для получения водных растворов (V), нельзя приспособить для непосредственного получения безводного HBr. По методу III растворы HBr совершенно независимо от того, каким путем они получены, можно обезводить фосфорным ангидридом.

При применении весьма удобного метода I (из тетралина и брома) следует учитывать, что половина взятого в реакцию брома пропадает из-за связывания его тетралином. Поэтому при получении значительных количеств HBr следует отдавать предпочтение методу II (из водорода и брома).

Данные об упрощении того или иного метода в тех случаях, когда нет необходимости в получении продукта высокой чистоты, приведены при описании каждого отдельного метода.

I. Получение безводного HBr из тетралина (тетрагидронафталина) и брома:

$$\underset{132,20}{C_{10}H_{12}} + 8\underset{639,36}{Br} = \underset{447,82}{C_{10}H_8Br_4} + 4\underset{323,72}{HBr}$$

В круглодонную колбу с пришлифованной капельной воронкой и газоотводной трубкой к тетралину с небольшим количеством добавленных чистых железных опилок медленно приливают по каплям бром. Перед применением тетралин высушивают обезвоженным сернокислым натрием и перегоняют (т. кип. тетралина 207°, давление пара при 15° 0,3 *мм* рт. ст.). Бром применяют «чистый для анализа». Поскольку вначале необходимо проводить охлаждение, круглодонную колбу погружают в водяную баню, которую при замедлении реакции можно нагреть до 30—40°. Образующийся газ для очистки от незначительных количеств брома пропускают через промывную склянку, наполненную тетралином (также предварительно высушенным и перегнанным), а для поглощения последних следов влаги—через охлажденную до —60° ловушку. После этого продукт вымораживают в следующей ловушке жидким воздухом и по окончании реакции последнюю запаивают и отделяют от установки, служившей для выделения газа.

Еще более тщательной очистки продукта реакции от последних следов влаги достигают, охлаждая ловушку для задержки следов воды не до —60, а до —70°, в результате чего в ней конденсируется некоторое количество HBr в жидком виде; через этот жидкий HBr в дальнейшем пропускают пузырьками ток газообразного HBr.

Конденсированный HBr очищают, возгоняя часть твердого продукта в приемник, охлаждаемый жидким воздухом. Этот приемник можно затем запаять и отделить. Используют только среднюю фракцию. В частях установки, предназначенных для получения продукта и для его фракционированной перегонки, необходимо время от времени наблюдать за давлением по включенному манометру (описание соответствующей установки см. в гл. I на стр. 53 и сл.).

II. $$\underset{2,02}{H_2} + \underset{159,83}{Br_2} = 2\underset{161,85}{HBr}$$

Для получения HBr служит установка, представленная на рис. 133. Водород пропускают через промывную склянку *1*, предназначенную для измерения скорости газа, в колбу *2*, куда отдельными порциями можно добавлять бром из капельной воронки *3*. Отходящая от склянки *1* трубка должна почти достигать дна колбы *2*. Между склянкой *1* и колбой *2* часть тока водорода ответвляется для выравнивания да-

ления во время приливания брома из капельной воронки. Насыщенный бромом ток водорода проходит затем в трубку *4* из иенского стекла длиной 40—50 *см* и диаметром 2—4 *см*, заполненную в промежутке между двумя тампонами из стеклянной ваты платинированным асбестом или платинированным силикагелем и нагреваемую электрической печью. К этой

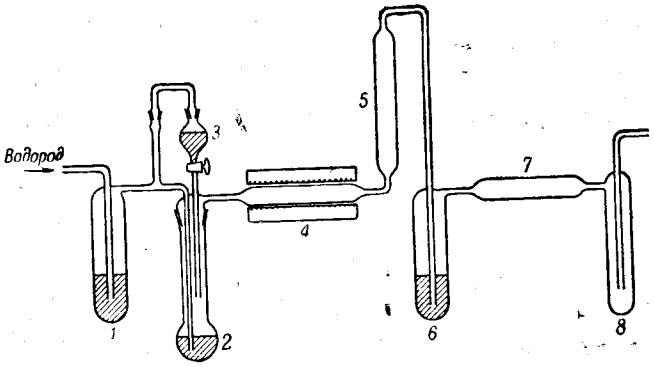


Рис. 133. Получение бромистого водорода.

1—промывная склянка с концентрированной серной кислотой; *2*—колба; *3*—капельная воронка с бромом; *4*—трубка из иенского стекла; *5*—трубка с красным фосфором на стеклянных шариках; *6*—промывная склянка с водой; *7*—осушительная трубка; *8*—ловушка.

трубке присоединены трубка *5*, содержащая распределенный на стеклянных шариках или кольцах Рашига красный фосфор, и промывная склянка *6*, содержащая несколько миллилитров воды для задержки захваченных газом фосфорных соединений. Смесь бромистого водорода с водородом проходит затем через наполненную хлористым (а лучше, бромистым) кальцием осушительную трубку *7* и вымораживается в ловушке *8*, охлаждаемой жидким воздухом.

Процесс получения. Прежде всего еще до введения брома в колбу *2* находящийся в установке воздух вытесняют током водорода. После этого печь нагревают до 350° и в колбу *2* вводят первую порцию брома—около 50 *мл*. Чтобы обеспечить постоянный избыток водорода, последний необходимо пропускать пузырьками через нагретый до 25° бром очень быстро.

Истощение катализатора устанавливают по появлению большого количества свободного брома в следующих за трубкой *4* частях установки. Необходимо следить за тем, чтобы в трубке *4* не образовался в результате сокращения объема катализатора канал, через который могла бы пройти непрореагировавшая смесь.

HBr, вымороженный в ловушке *8*, очищают, как указано в методе I, фракционированной перегонкой.

Колбу *2* по соображениям безопасности рекомендуется не выставлять на прямой свет. Полезно покрыть ее черной краской (оставив незакрашенные глазки для контроля за непрореагировавшими еще количествами брома). В случае необходимости можно пользоваться резиновыми пробками (их приходится часто менять) и отрезками резиновой трубки, плотно натянутыми на места соединений. Но лучше все же применять шлифы и заплавленные соединения стеклянных трубок. В связи с тем, что в установке необходимо поддерживать избыточное давление, следует хорошо обеспечить герметичность промывных склянок.

Еще один метод получения. III. Бромистый водород можно получить путем обезвоживания концентрированных растворов HBr фосфорным ангидридом. Для этого круглодонную колбу частично наполняют очень чистым фосфорным ангидридом; затем из капельной воронки в колбу по каплям вводят раствор HBr и одновременно охлаждают колбу. Очистка полученного таким путем тока газа производится как указано в методе I (Клеменц).

Свойства. Мол. вес 80,93. Бесцветный газ.

Т. кип.—67°; т. пл.—87°. D^{-68} 2,17. Насыщенный раствор HBr в воде при 0° содержит 68,85%, при 25°—66% HBr. Кислота, кипящая при 760 *мм* рт. ст. и при постоянной температуре 126°, содержит 47,8% HBr.

Совершенно сухой HBr можно хранить в течение некоторого времени над ртутью. По прошествии некоторого времени происходит его разложение, возможно, под влиянием света и веществ, применяемых для смазки кранов.

IV. Растворы HBr можно получать, пропуская полученный по методам I и II очищенный HBr в воду. В зависимости от степени желаемой чистоты можно путем упрощения описанных условий опыта получить непосредственно растворы HBr.

По методу I. Образовавшийся в наполненной тетралином промывной склянке HBr можно пропускать непосредственно в воду, которую целесообразно охлаждать смесью льда с поваренной солью. Выход при этом достигает 94% теоретического; однако если учесть, что половина брома остается неиспользованной вследствие связывания с тетралином, то выход, считая на взятый в реакцию бром, является только 47%-ным.

Этот метод еще более упрощается при непрерывном перемешивании равных объемов тетралина и воды и медленном (по каплям) прибавлении к этой смеси брома. Затем водный и неводный слои отделяют друг от друга в делительной воронке; неводный слой еще раз промывают водой и промывные воды объединяют с главной массой раствора HBr.

По методу II. Осушительную трубку *7* и ловушку *8* заменяют одной или, еще лучше, несколькими последовательно включенными промывными склянками с водой, охла-

ждаемыми смесью льда с поваренной солью. Таким образом можно получить 65%-ные растворы HBr.

I. $H_2SO_4 + KBr = KHSO_4 + HBr$
98,08 119,02 136,18 80,94

Этот прямой метод, пригодный только для получения водного раствора HBr с постоянной точкой кипения, основан на взаимодействии разбавленной H_2SO_4 с KBr (применение концентрированной H_2SO_4 вызвало бы окисление HBr с выделением брома).

Смесь 120 *г* истертого в порошок KBr с 200 *мл* воды охлаждают в холодной воде и медленно прибавляют 90 *мл* концентрированной H_2SO_4; во избежание возможного образования свободного брома температура не должна превышать 75°. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и отделяют на воронке Бюхнера от образовавшегося $KHSO_4$ (в данном случае следует пользоваться уплотненной фильтровальной бумагой). Фильтрат переливают в полулитровую перегонную колбу, соединенную через холодильник с соответствующим приемником, и нагревают ее на проволочной сетке. После отгонки воды собирают ту фракцию, которая начинает кипеть на 1° ниже точки кипения смеси с постоянной точкой кипения (при 740 *мм* рт. ст. т. кип. 122,5°; при 760 *мм* рт. ст. т. кип. 126°). Как только температура начинает понижаться, перегонку сейчас же прерывают. Выход около 85%.

В этой кислоте может содержаться еще около 0,01% H_2SO_4. Кислоту, совершенно не содержащую примеси H_2SO_4, и кислоту, имеющую высшую достижимую концентрацию, получают, начиная собирать дестиллят при температуре, которая на 5° ниже точки кипения кислоты, кипящей при постоянной температуре, с последующей вторичной перегонкой этого дестиллята. При этом, однако, следует собирать только фракцию, соответствующую постоянной точке кипения кислоты.

Литература. I. Müller A., Monatsh. Chem. **49**, 29 (1928); Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, 2 Aufl., Wien, 1948, S. 237.

II. Inorganic syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 149; Richards T. W., Hönigschmid O., J. Am. Chem. Soc., **32**, 1581 (1910).

V. Heisig G. B., Amdur E., J. Chem. Educ., **14**, 187 (1937); C. 1937, II, 1760; Inorganic syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 155.

ИОДИСТЫЙ ВОДОРОД
HJ

Выбор метода синтеза иодистого водорода определяется тем, что именно требуется получить: безводный HJ или его водные растворы. Метод I (получение безводного HJ из водорода и иода), разумеется, можно легко применить и для получения растворов HJ; наоборот, применение метода III (получение из сероводорода и иода) ограничено возможностью приготовления только растворов HJ; по методу II сильно концентрированные водные растворы можно обезвоживать фосфорным ангидридом. Поскольку растворы HJ при стоянии (под действием света и воздуха) скоро окрашиваются выделяющимся иодом в бурый цвет, ниже приведен также метод регенерирования таких растворов (метод IV).

$H_2 + J_2 = 2HJ$
2,02 253,84 255,86

Водород пропускают через установку (рис. 134) над иодом, находящимся в колбе *1* из стекла дюран (емкостью 250 *мл*), в которой иод можно подвергать нагреванию. К колбе присоединяют (по возможности непосредственно припаивают или в крайнем случае присоединяют на шлифе, уплотненном снаружи асбестом и жидким стеклом) трубку *2* из стекла дюран длиной 90 *см* и диаметром 1,8—2 *см*. Один конец этой трубки (со стороны колбы *1*) заполняют на протяжении 10—20 *см* платинированным асбестом или смесью асбеста с губчатой платиной.

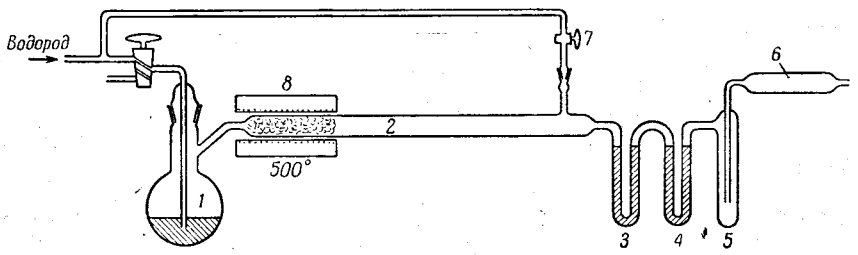


Рис. 134. Получение иодистого водорода.
1—колба; *2*—трубка; *3*—трубка с иодистым кальцием; *4*—трубка с иодистым калием; *5*—ловушка; *6*—трубка с фосфорным ангидридом; *7*—кран; *8*—печь.

Катализатор в трубке нагревают в печи до 500°. К трубке присоединяют: U-образную трубку с иодистым кальцием для высушивания HJ, U-образную трубку *4* с иодистым калием для удаления последних следов иода и охлажденную до —78° ловушку *5* для вымораживания. Для защиты от атмосферной влаги служит трубка *6* с фосфорным ангидридом. В установке целесообразно предусмотреть обводную трубку для водорода, чтобы накопившийся в пустой части трубки *2* непрореагировавший (или образовавшийся при разложении HJ) свободный иод можно было возогнать обратно в колбу *1*. Для этой цели открывают

кран 7, поворачивают двухходовой кран на 180° по отношению к тому положению, в котором он изображен на рисунке, и после охлаждения катализатора возгоняют иод в токе водорода при помощи горелки Бунзена в колбу *1*.

Предварительная обработка исходных веществ. Водород из стального баллона, как обычно, пропускают над палладиевой контактной массой и через осушительную систему. Для синтеза применяют очень чистый иод, предварительно высушенный в вакууме над фосфорным ангидридом и хорошо перемешанный для удаления хлора и брома (которые в нем могут присутствовать) с 5 вес.% иодистого калия. О платинированном асбесте см. раздел «Платиновые металлы» (стр. 716). В данном случае около 3 *г* асбестовых волокон смачивают 7 *мл* 10%-ного раствора H_2PtCl_6 и влажную смесь выпаривают досуха при перемешивании. Затем полученный катализатор прокаливают до красного каления.

Получение. После внесения иода в колбу *1* прежде всего необходимо вытеснить содержащийся в установке воздух сухим азотом и только после этого пропускать водород (если водород пропускать до удаления кислорода, то под действием катализатора может произойти взрыв гремучего газа). После удаления воздуха нагревают катализатор. Затем иод в колбе *1* подогревают настолько, чтобы в трубке *2* в пространстве за катализатором показались лишь самые незначительные количества паров иода. Опыт показывает, что надлежащая температура иода достигается в том случае, когда зона конденсации в колбе с иодом находится несколько выше боковой трубки. Некоторое количество иода конденсируется часто также и в соединительной трубке между колбой и катализатором; этот иод следует время от времени возгонять, осторожно нагревая трубку бунзеновской горелкой (вообще при получении иода по этому методу необходимо следить за тем, чтобы нигде не произошла закупорка установки твердым иодом). После прохождения через трубки для очистки *3* и *4* (если к препарату не предъявляется особых требований в отношении качества, можно обойтись и без этих трубок) образовавшийся HJ вымораживают в ловушке *5* и затем подвергают многократной фракционированной перегонке. После окончания процесса получения иодистого водорода катализатору дают охладиться в токе водорода.

II. Другой способ получения безводного HJ основан на обезвоживании его высококонцентрированных растворов фосфорным ангидридом. Для этой цели круглодонную колбу частично заполняют очень чистым фосфорным ангидридом; затем в нее при одновременном охлаждении вводят по каплям из капельной воронки раствор HJ. Образующийся газ высушивают в присоединенной далее трубке с фосфорным ангидридом. Дальнейшая очистка полученного таким путем HJ проводится как указано в методе I.

Свойства. Мол. вес 127,93. Бесцветный газ. Т. пл.—50,9°; т. кип.—35,4°. D^0 5,66. Конденсированный HJ сохраняют при низкой температуре. HJ чувствителен к действию света. При 0° в 100 *г* воды растворяется 900 *г* HJ.

При работе с HJ не следует, по возможности, пользоваться никакими резиновыми трубками и пробками. Если для кранов необходимо применить смазку, то наиболее подходящим для этой цели следует считать белый вазелин.

III. Растворы HJ можно получать без проведения конденсации, пропуская продукт, синтезированный по методу I, в воду, охлаждаемую смесью льда с поваренной солью.

Для получения водного раствора HJ с постоянной точкой кипения можно рекомендовать следующий метод:

$$H_2S + 2J = 2HJ + S$$
$$34{,}06 \quad 253{,}82 \quad 255{,}82 \quad 32{,}06$$

Суспензию 120 *г* иода в 150 *мл* воды весьма энергично перемешивают в широкогорлой полулитровой колбе, закрытой пробкой с тремя отверстиями (для газоподводящей трубки, погруженной в жидкость, для газоотводной трубки и для мешалки). Мешалка должна тесно примыкать к стенкам сосуда. В суспензию пропускают H_2S, скорость тока которого регулируют в зависимости от степени поглощения газа раствором. Небольшой избыток H_2S из реакционного сосуда через газоотводную трубку выходит в вытяжной канал или к поверхности содержащегося в соответствующей склянке раствора едкого натра. Эта газоотводная трубка не должна быть погружена в едкий натр. Приблизительно через час раствор почти совершенно обесцвечивается и одновременно выделяются значительные количества серы. С крупных частиц серы раствор декантируют, а для отделения мелкораздробленной серы профильтровывают через стеклянный фильтр. Содержащийся еще в растворе H_2S удаляют кратковременным кипячением. Проба раствора не должна давать реакции на ион S^{2-}.

Раствор подвергают перегонке в колбе емкостью 250 *мл*; в колбу кладут хорошо дей-

ствующие кипятильные камни. Фракцию, перегоняющуюся при 125—127°, собирают отдельно. Выход около 90%, считая на введенный в реакцию иод. Постоянная т. кип. 126° (при 760 *мм* рт. ст.). Кислота содержит 57% HJ. *D* 1,70. Сильно дымит на воздухе. Водные растворы HJ следует хранить в хорошо закрывающихся темных склянках, пробки которых целесообразно еще, кроме того, заливать парафином. В качестве еще одной меры защиты от окисления можно рекомендовать перед закупориванием склянок вытеснять из пространства над уровнем жидкости воздух и заполнять это пространство инертным газом.

IV. Побуревшие от выделившегося иода концентрированные растворы HJ можно регенерировать в соответствии с уравнением реакции

$$\underset{253,82}{2J} + \underset{65,97}{H_3PO_2} + \underset{18,00}{H_2O} = \underset{81,97}{H_3PO_3} + \underset{255,82}{2HJ}$$

Раствор HJ, содержащий иод, нагревают почти до кипения в полулитровой колбе со шлифом. При этом через трубку медленно пропускают инертный газ (азот, водород или двуокись углерода). Колба снабжена насадкой для фракционированной перегонки, а насадка в верхнем конце—пришлифованной капельной воронкой. К раствору HJ по каплям приливают 50%-ный раствор H_3PO_2 до обесцвечивания (для этого требуется, в зависимости от количества содержащегося иода, лишь несколько миллилитров последнего раствора). Капельную воронку заменяют пришлифованным термометром и отгоняют жидкость с постоянной т. кип. 125—127° (при 760 *мм* рт. ст.).

Литература. I и III. Bodenstein M., Z. phys. Chem., **13**, 59 (1894); Bodenstein M., Lieneweg F., Z. phys. Chem., **119**, 124 (1926); Ogg R. H., jr., J. Am. Chem. Soc., **56**, 526 (1934); Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, 2 Aufl., Wien, 1948, S. 239; Inorganic syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 157; Grubitsch H., Anorg. präp. Chemie, Wien, 1950, S. 278.

II. Bonhoeffer K. F., Steiner W., Z. phys. Chem., **122**, 288 (1926); Rollefson G. K., Booher J. E., J. Am. Chem. Soc., **53**, 1728 (1931).

IV. Inorganic syntheses, vol. II, New York—London, 1946, p. 210.

ИОДИСТЫЙ АММОНИЙ (ИОДИД АММОНИЯ)
NH_4J

I. $$\underset{253,82}{2J} + \underset{34,00}{2NH_3} + \underset{34,00}{H_2O_2} = \underset{289,82}{2NH_4J} + \underset{32,00}{O_2}$$

100 *г* истертого в порошок иода обрабатывают 280 *мл* 10%-ного раствора NH_3 (т. е. двойным количеством NH_3 против теоретического) и 600 *мл* 3%-ной H_2O_2 (т. е. количеством, взятым с 33%-ным избытком). Иод растворяется с выделением кислорода. Иногда требуется прибавление еще большего количества раствора H_2O_2 (до тех пор пока реакционная смесь не окрасится в чисто желтый цвет). Раствор выпаривают на водяной бане; при этом образуются бесцветные очень легко расплывающиеся на влажном воздухе кристаллы.

II. $$\underset{17,00}{NH_3} + \underset{127,93}{HJ} = \underset{144,93}{NH_4J}$$

$$\underset{114,01}{(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O} + \underset{255,82}{2HJ} = \underset{289,82}{2NH_4J} + \underset{36,00}{2H_2O} + \underset{44,01}{CO_2}$$

Раствор HJ смешивают в стехиометрическом соотношении с раствором NH_3 или $(NH_4)_2CO_3$ и выпаривают смесь до тех пор, пока не начнется кристаллизация NH_4J.

Относительно получения в атмосфере водорода бесцветных кристаллов, совершенно не содержащих иода, см. P. Wulff, H. K. Cameron, Z. phys. Chem., (B) **10**, 350 (1930).

Свойства. Мол. вес 144,96. Бесцветные легко расплывающиеся кристаллы. *D* 2,56. При нагревании NH_4J возгоняется. Растворимость при 25°: 177 *г* в 100 *г* воды.

Литература. I. Broeksmit T. C. N., Pharm. Weekbl., **54**, 1373 (1917); Rupp E., Apotheker Ztg., **33**, 460, 473 (1918).

II. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2 Aufl., Berlin—Wien, 1928—1932, Bd. 6, S. 289.

ИОДИСТЫЙ КАЛИЙ (ИОДИД КАЛИЯ)
KJ

Для получения иодистого калия, удовлетворяющего высшим требованиям в отношении чистоты, раствор очень чистого HJ обрабатывают $KHCO_3$ и образующийся KJ нагревают в токе водорода до 725° (т. пл. 680°).

Литература. Lingane I. J., Kolthoff J. M., Inorganic syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 163; Kolthoff J. M., Lingane I. I., J. Am. Chem. Soc., 58, 1524 (1936).

МОНОХЛОРИД ИОДА
JCl

$$\underset{253,82}{2J} + \underset{70,90}{Cl_2} = \underset{324,72}{2JCl}$$

Во взвешенной полулитровой склянке, погруженной в охлаждающую смесь из сухого льда с эфиром, конденсируют без доступа влаги около 300 *мл* хлора, поступающего из стального баллона. К смеси добавляют приблизительно половину эквивалентного количества

иода, ориентировочно оцененного по объему хлора. Однако перед введением в реакцию иод необходимо точно взвесить (на 300 *мл*, или 468 *г*, хлора требуется 1674 *г* иода; половина этого количества равна 837 *г*). После прибавления иода реакционная смесь затвердевает. Чтобы содержимое склянки довести до комнатной температуры, охлаждающую смесь удаляют. При этом хлор, не вступивший в реакцию, испаряется.

Затем склянку с ее содержимым взвешивают и после вычитания заранее известного веса пустой склянки и веса добавленного иода устанавливают вес хлора. Этот вес превышает вес хлора, требующегося согласно теоретическому расчету для образования JCl из данного количества иода. Следовательно, при реакции образуется некоторое количество JCl_3, а поэтому соразмерно излишнему количеству хлора добавляют и эквивалентное количество иода.

Склянку, закупоренную стеклянной пробкой, оставляют стоять при комнатной температуре в течение 24 час. или более длительного времени. Образовавшийся сырой продукт (по меньшей мере 1070 *г*) «перекристаллизовывают» для полной очистки один или два раза, охлаждая жидкий JCl до тех пор, пока приблизительно 80% всей массы не затвердеет. Жидкую часть после этого сливают.

Свойства. Мол. вес 162,38. При обыкновенной температуре—красно-бурая жидкость, которая в твердом состоянии существует в двух модификациях:

β-JCl—буро-красные таблички (т. пл. 13,9°); лабильная форма;

α-JCl—рубиново-красные игольчатые кристаллы (т. пл. 27,19°).

Точка кипения не может быть указана точно, потому что JCl при кипении в условиях атмосферного давления разлагается на иод и хлор; она близка к 100°. $D_{ж}^{29}$ 3,10.

Очень сильно разъедает пробку и резину. Поражает кожу; на коже образуются очень болезненные пятна (противоядием может служить 20%-ная соляная кислота). Не отличается гигроскопичностью, однако под влиянием влаги из воздуха при гидролизе на стенках сосуда образуется J_2O_5.

Литература. Cornog J., Karges R. A., J. Am. Chem. Soc., 54, 1882 (1932); Stortenbeker W., Rec. trav. chim., 7, 158 (1888); Booth H. S., Inorganic syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 165.

МОНОБРОМИД ИОДА

JBr

$$J + Br = JBr$$

126,91 79,91 206,82

При добавлении к иоду немного большего количества брома, чем по приведенному выше уравнению, масса разогревается, расплывается и при встряхивании и охлаждении частично затвердевает. При нагревании в токе двуокиси углерода при температуре около 50° избыток брома испаряется; при охлаждении буро-красная жидкость затвердевает с образованием чистого твердого JBr в виде очень твердой компактной массы, окрашенной в цвет иода.

Свойства. Черно-бурые кристаллы с запахом, похожим на запах брома.

Т. пл. 40°; т. кип. 116°. *D* 4,416. Пар в значительной степени диссоциирован. JBr сильно раздражает глаза и слизистые оболочки.

Литература. Bornemann W., Liebigs Ann., 189, 202 (1877); Gmelins Handb. d. anorg. Chemie, 8 Aufl., Syst. Nr. 8, S. 631; Meerum Terwogt P. C. E., Z. anorg. Chem., 47, 203 (1905).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ИОД (ТРИХЛОРИД ИОДА)

JCl_3

$$2J + 3Cl_2 = 2JCl_3$$

253,88 212,70 466,58

I. Метод пропускания хлора над иодом дает нечистые продукты с плохими выходами, а поэтому, по Томасу и Денюи, иод добавляют к избытку жидкого хлора, а затем избыток хлора испаряют.

В склянке конденсируют, охлаждая смесью сухого льда с ацетоном без доступа влаги из воздуха, около 200 *мл* хлора (это количество на 10% больше, чем требуется по теоретическому расчету). Затем постепенно добавляют 338,3 *г* истертого в мелкий порошок иода, после чего тотчас же выпадает JCl_3 оранжевого цвета. Для достижения полного взаимодействия реакционную смесь оставляют стоять в охлаждающей смеси еще на несколько часов. Затем избыток хлора перегоняют при комнатной температуре во второй охлажденный сосуд, в котором может продолжиться взаимодействие с последующим количеством иода. Выход JCl_3 количественный (622 *г*).

II. По Бирку, над иодом, охлажденным смесью сухого льда с ацетоном до —79°, пропускают газообразный хлор до появления желтых капелек избыточного хлора.

Реакционную смесь оставляют стоять еще на несколько часов в охлаждающей ванне, после чего хлор испаряют при комнатной температуре. Из 10 *г* иода образуется 18,4 *г* JCl_3, что соответствует теоретическому расчету.

Свойства. Мол. вес 233,3. Рыхлый оранжевый порошок или длинные желтые иглы резкого удушающего запаха. Очень сильно поражает кожу и оставляет на ней болезненные бурые пятна.

Т. пл. 101° (при 16 *атм*, т. е. при давлении собственного насыщенного пара). Уже при комнатной температуре очень летуч, поэтому продукт сохраняют только в хорошо закрывающихся склянках. В парообразном состоянии почти полностью расщепляется на JCl и хлор. Давление паров, равное 1 *атм*, достигается при 64°. При 77° происходит полное расщепление на JCl и хлор. D^{-40} 3,203.

Для применения в качестве переносчика хлора или окислителя (например, при анализе сульфидов) пользуются 20—35%-ным раствором JCl_3 в концентрированной соляной кислоте.

Литература. I. Thomas V., Depuis P., C. R., **143**, 282 (1906); Booth H. S., Inorganic syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 167.

II. Birk E., Angew. Chem., **41**, 751 (1928); Z. anorg. Chem., **172**, 399 (1928); Wilke Dörfurt E., Wolff E. A., ibid., **185**, 333 (1930).

ПОЛИГАЛОГЕНИДЫ

Соединения, известные под названием «полигалогениды», весьма многочисленны. Ниже приведены лишь некоторые из них в том порядке, в котором выше описаны интергалогениды.

ТРИИОДИД КАЛИЯ
$KJ_3 \cdot H_2O$

$$KJ + 2J + H_2O = KJ_3 \cdot H_2O$$
166,01 253,83 18,00 437,84

В насыщенный при нагревании раствор KJ добавляют необходимое по теоретическому расчету количество иода и смесь после растворения иода охлаждают до 0°, после чего выкристаллизовывается $KJ_3 \cdot H_2O$.

Свойства. Темнобурые гигроскопические призмы; в закрытой трубке при 38° плавятся, а при 225° выделяют иод с образованием KJ.

Относительно того, что при комнатной температуре устойчивым является не безводный KJ_3, а только его моногидрат, см. оригинальную литературу (II).

Литература. I. Wells H. L., Wheeler H. L., Z. anorg. Chem., **1**, 453 (1892).

II. Grace N. S., J. Chem. Soc. (London), **1931**, 608; Foote H. W., Chalker W. C., J. Am. Chem. Soc., **39**, 565 (1908).

ДИХЛОРБРОМИД ЦЕЗИЯ
$CsBrCl_2$

I. $$CsCl + Br + {}^1/_2Cl_2 = CsBrCl_2$$
168,36 79,91 35,45 283,72

16,9 *г* CsCl растворяют в 85 *мл* воды, добавляют к раствору 8 *г* брома и смесь слегка нагревают, чтобы удержать в растворе образовавшийся $CsClBr_2$. Затем пропускают хлор до насыщения, в результате чего образуются желтые блестящие кристаллы $CsBrCl_2$; их отсасывают, промывают небольшим количеством воды и перекристаллизовывают из небольшого количества воды. Для повышения выхода CsCl можно также растворить лишь в 45 *мл* воды и после добавления брома, несмотря на выпавшие красные кристаллы $CsClBr_2$, через раствор пропустить хлор.

II. $$CsBr + Cl_2 = CsBrCl_2$$
212,82 70,90 283,72

По Эфраиму, хлор до насыщения пропускают также и в раствор CsBr.

Согласно Кремеру и Дункану, та же реакция протекает и с сухим CsBr при комнатной температуре.

Свойства. Блестящие желтые кристаллы, плавящиеся в запаянной трубке при 205° и отдающие при нагревании в открытом сосуде при температуре около 150° весь способный отщепляться галоген с образованием CsCl. Если не сохранять соль в прочно закупоренных сосудах, то отделение галогена происходит в заметной степени даже при комнатной температуре.

Литература. I. Wells H. L., Am. J. Sci., [3] **43**, 28 (1892); Z. anorg. Chem., **1**, 98 (1892).

II. Ephraim F., Ber. dtsch. chem. Ges., **50**, 1083 (1917); Cremer H. W., Duncan D. R., J. Chem. Soc. (London), **1931**, 1865; **1933**, 187.

ДИХЛОРИОДИД КАЛИЯ
$KJCl_2$

I. Сухим путем:

$$KJBr_2 + Cl_2 = KJCl_2 + Br_2$$
325,83 70,90 236,91 159,82

Сухой $KJBr_2$ обрабатывают при комнатной температуре хлором. Через несколько минут наряду с бромом образуется $KJCl_2$; бром увлекается током хлора (после долгого пропускания хлора образуется $KJCl_4$).

Сухим путем $KJCl_2$ получают также при перетирании смеси $KJCl_4$ с $KJBr_2$ и испарении образующегося при этом брома:

$$KJCl_4 + KJBr_2 = 2KJCl_2 + Br_2$$
307,81 325,83 473,82 159,82

II. В водном растворе:

$$KJ + Cl_2 = KJCl_2$$
166,01 70,90 236,91

В очень концентрированный раствор KJ пропускают хлор, пока выпадающий сначала иод не растворится. Для предотвращения дальнейшего хлорирования с образованием $KJCl_4$ в раствор вносят мелко растертый KJ до момента, когда выделяющийся снова иод (в данном случае при небольшом нагревании) не перейдет

опять в раствор. При охлаждении происходит кристаллизация.

Свойства. Длинные оранжевые кристаллы; на воздухе обладают меньшей устойчивостью; в закрытой трубке начинают размягчаться при 60°, а при 215° выделяют галоген, способный к отщеплению.

Литература. I. Cremer H. W., Duncan D. R., J. Chem. Soc. (London), 1931, 1863.

II. Ephraim F., Ber. dtsch. chem. Ges., **50**, 1086 (1917).

ДИХЛОРИОДИД ЦЕЗИЯ
$CsJCl_2$

$$CsCl + J + {}^1/_2Cl_2 = CsJCl_2$$
168,36 126,91 35,45 330,72

16,8 *г* CsCl растворяют в 170 *мл* воды и после прибавления 2,7 *г* иода нагревают почти до кипения. В горячий раствор пропускают хлор до растворения иода. Вследствие возможного образования $CsJCl_4$ следует избегать избытка хлора. При охлаждении выкристаллизовывается $CsJCl_2$. Особенно хорошо он может быть очищен путем перекристаллизации из небольшого количества горячей соляной кислоты (1 : 1) и промывания небольшим количеством холодной соляной кислоты.

Свойства. Оранжевые кристаллы, плавящиеся в запаянной трубке при 238° и выделяющие при 290° галоген, способный отщепляться. Более устойчив, чем $KJCl_2$.

Литература. Wells H. L., Z. anorg. Chem., **1**, 96 (1892).

ДИБРОМИОДИД КАЛИЯ
$KJBr_2$

$$KJ + Br_2 = KJBr_2$$
166,01 159,82 325,83

Поскольку $KJBr_2$, выкристаллизовывающийся из водных растворов, всегда содержит кристаллизационную воду, получение этой соли должно быть проведено сухим путем.

К определенному количеству мелкорастертого и высушенного KJ добавляют такое же количество брома и смесь оставляют стоять в закрытой склянке в течение примерно трех дней. По окончании реакции склянку без пробки устанавливают в эксикатор над иодом (или над едким натром); таким путем из препарата поглощается избыток брома.

Свойства. Яркокрасные кристаллы, плавящиеся в закрытой трубке при 58° и выделяющие при 180° галоген, способный отщепляться.

Литература. Cremer H. W., Duncan D. R., J. Chem. Soc. (London), 1931, 1857; Rae W. N., ibid., **107**, 1290 (1915).

ДИБРОМИОДИД ЦЕЗИЯ
$CsJBr_2$

I. $$CsJ + 2Br = CsJBr_2$$
259,82 159,82 419,64

26 *г* мелкорастертого и высушенного CsJ и 17 *г* брома оставляют стоять в закрытой склянке в течение 3 час. Избыток брома поглощается, если оставить стоять открытую склянку в эксикаторе над иодом или едким натром.

II. $$CsBr + J + Br = CsJBr_2$$
212,82 126,91 79,91 419,64

21,3 *г* CsBr растворяют в 213 *мл* воды и обрабатывают 12,7 *г* иода и 8 *г* брома. При охлаждении выкристаллизовывается $CsJBr_2$.

Свойства. Устойчивые на воздухе красные блестящие кристаллы, плавящиеся в закрытой трубке при 243—248°, а при 320° выделяющие галоген, способный отщепляться. $CsJBr_2$ более устойчив, чем $KJBr_2$.

Литература. I. Cremer H. W., Duncan D. R., J. Chem. Soc. (London), **1931**, 1860; Rae W. N., ibid., **1915**, 1290.

II. Wells H. L., Z. anorg. Chem., **1**, 94 (1892).

ТЕТРАХЛОРИОДИД КАЛИЯ
$KJCl_4$

I. Сухим путем:

$$KJBr_2 + 2Cl_2 = KJCl_4 + Br_2$$
325,83 141,80 307,81

В склянку, снабженную притертой пробкой с доходящей почти до дна склянки газоподводящей трубкой, а также газоотводной трубкой, помещают сухой $KJBr_2$ (см. выше); через склянку в течение нескольких часов пропускают высушенный хлор, уносящий с собой образующийся в качестве побочного продукта бром. Выход $KJCl_4$ количественный. Через несколько минут после начала пропускания хлора образуется $KJCl_2$; на взаимодействие же с хлором, поступающим после этого, в результате которого образуется $KJCl_4$, требуется несколько часов.

Относительно проводимого сухим путем синтеза этого препарата из KJ и хлора см. W. N. Rae, J. Chem. Soc. (London), **1915**, 1290.

Это соединение целесообразно получать сухим путем, потому что образование чистого продукта в растворе по уравнению

$$KJCl_4 + Cl_2 + 3H_2O \leftrightarrows KJO_3 + 6HCl$$

вследствие устанавливающегося равновесия можно поставить под сомнение.

Образование иодата можно сильно задержать, если добавить соляную кислоту и устранить избыток хлора.

II. В растворе:

$$\underset{166,01}{KJ} + \underset{141,80}{2Cl_2} = \underset{307,81}{KJCl_4}$$

В концентрированный раствор KJ, подкисленный соляной кислотой, пропускают хлор. Во избежание введения избытка хлора увеличение в весе контролируют. Выход достигает 70%.

Относительно получения $KJCl_4$ из раствора KCl, иода и хлора см. литературу [III].

Свойства. Золотисто-желтые иглы, плавящиеся в закрытой трубке при 116° и выделяющие уже при комнатной температуре на воздухе JCl_3.

Литература. I. Cremer H. W., Duncan D. R., J. Chem. Soc. (London), **1931**, 1864.

II. Filhol E., J. Pharm., 25, 457 (1839).

III. Wells H. L., Wheeler H. L., Z. anorg. Chem., **2**, 257 (1892); Gutiérrez de Celis M., Moles E., Ann. Soc. espaй. Física Quim., **30**, 542 (1932).

ТЕТРАХЛОРОИОДНАЯ КИСЛОТА $HJCl_4 \cdot 4H_2O$

I. $$\underset{126,91}{J} + \underset{36,45}{HCl} + 1^1/_2\underset{106,35}{Cl_2} + \underset{72,00}{4H_2O} = \underset{341,71}{HJCl_4 \cdot 4H_2O}$$

42,3 *г* измельченного в порошок иода суспендируют в 37 *мл* концентрированной соляной кислоты (*D* 1,19) (по теоретическому расчету 26,9 *мл*); в раствор пропускают ток хлора до растворения иода (около 1 часа). По охлаждении до 0° выпадают оранжево-желтые кристаллы. Выход составляет только около 29,6 *г* (26% теоретического).

II. $$\underset{36,45}{HCl} + \underset{233,26}{JCl_3} + \underset{72,00}{4H_2O} = \underset{341,71}{HJCl_4 \cdot 4H_2O}$$

20 *г* JCl_3 растворяют в 6,9 *мл* концентрированной соляной кислоты (*D* 1,19), т. е. в теоретически необходимом количестве, и смесь охлаждают до 0°; при этом выпадает $HJCl_4 \cdot 4H_2O$.

Свойства. Оранжево-желтые расплывающиеся пластинки, сильно действующие на кожу, бумагу и т. д.

Литература. I. Cagliоti V., Atti Accad. Lincei, 9, 563 (1929).

II. Cremer H. W., Duncan D. R., J. Chem. Soc. (London), **1931**, 1865.

ЗАКИСЬ ХЛОРА (ДИХЛОРОКСИД) Cl_2O

$$\underset{216,61}{HgO} + \underset{141,80}{2Cl_2} = \underset{86,90}{Cl_2O} + \underset{271,51}{HgCl_2}$$

По Боденштейну и Кистяковскому, хлор из стального баллона после высушивания концентрированной серной кислотой пропускают над HgO, находящейся в горизонтальной трубке длиной около 25 *см* и диаметром 25 *мм*, причем целесообразно окись ртути предварительно перемешать со стеклянными бусами диаметром 3—4 *мм* (рис. 135).

Чтобы трубку для поддержания в ней равномерной температуры, приблизительно равной

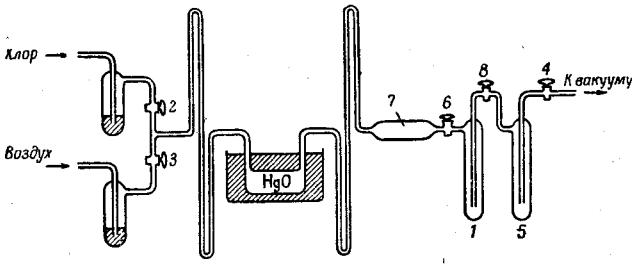


Рис. 135. Получение закиси хлора.

1, *5*—ловушки; *2*—*4*, *6*, *8*—краны; *7*—трубка с фосфорным ангидридом.

18—20°, можно было встряхивать в наполненном водой баке, оба ее конца соединяют с другими частями установки при помощи длинных пружинящих тонких стеклянных трубок (диаметром 4 *мм*). Реакционную смесь пропускают по стеклянной трубке, наполненной фосфорным ангидридом, в охлаждаемую жидким воздухом ловушку *1*.

Для получения наибольшего выхода высушенный хлор смешивают с сухим воздухом в количественном соотношении от 1 : 2 до 1 : 3. Количество добавляемого воздуха оценивают ориентировочно по подсчету пузырьков в промывной склянке и регулируют кранами *2* и *3*. К тому же путем слабого отсасывания насосом, присоединенным к крану *4*, можно добиться, чтобы смесь хлора с воздухом в трубке с HgO находилась под давлением около 400—500 *мм* рт. ст. После 4—6-часового пропускания газовой смеси образуется около 10—15 *г* сырой Cl_2O.

Образовавшуюся Cl_2O конденсируют в ловушке *5* при закрытом кране *6*. Небольшой первый погон отбрасывают. Из этой ловушки после вторичной фракционированной перегонки удается получить чистую Cl_2O.

Применяемую для заполнения реакционной трубки HgO получают следующим образом. Из раствора $Hg(NO_3)_2$ едким натром осаждают желтую HgO, которую после отсасывания раствора промывают, высушивают и нагревают до 200—250°.

В качестве смазочного вещества служит высокохлорированная смесь нафталина с вазелином или обычная смазка для кранов, пред-

варительно прогретая около 30 мин. при 150—200° в расплавленном состоянии в сильном токе хлора.

Очистку полученной описанным выше образом Cl_2O осуществляют, по Валласу и Гудиву, перегонкой собранного в ловушке *1* конденсированного продукта над фосфорным ангидридом. Затем для окончательной очистки от непрореагировавшего хлора Cl_2O вторично пропускают над осажденной (но не нагретой) HgO. После этого продукт трижды подвергают фракционированной перегонке.

II. Для получения растворов Cl_2O в индифферентных растворителях 3,55 *г* хлора растворяют, например, в 100 *мл* четыреххлористого углерода, добавляют около 12 *г* тщательно высушенной HgO, т. е. в небольшом избытке по сравнению с теоретически требующимся количеством (10,82 *г*), и встряхивают эту смесь в темноте в течение получаса. После этого образовавшуюся соль $HgO \cdot HgCl_2$ и избыток HgO отфильтровывают через стеклянный фильтр. Раствор следует сохранять в темноте, по возможности охлаждая его сухим льдом.

Свойства. Желто-бурый газ с неприятным резким запахом; в жидком состоянии темнобурого цвета. Т. пл. —116°, т. кип. 3,8°.

В воде хорошо растворяется (с образованием HClO). 1 объем воды при 0° растворяет более 100 объемов Cl_2O.

Cl_2O можно сохранять, только переводя его в жидкое или твердое состояние при охлаждении, по меньшей мере до —80°. При соприкосновении с органическими веществами Cl_2O взрывается.

Литература. I. Bodenstein M., Kistiakowsky G. B., Z. phys. Chem., **116**, 372 (1925); Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, 2 Aufl., Wien, 1948; Schwarz R., Striebich H., Z. anorg. Chem., **224**, 30 (1935); Wallace J. J., Goodeve C. F., Trans. Faraday Soc., **27**, 649 (1931).

II. Moelwyn-Hughes E. A., Hinshelwood C. N., Proc. roy. Soc. (London), (A) **131**, 179 (1931).

ДВУОКИСЬ ХЛОРА
ClO_2

I. $$\underset{367,68}{3KClO_3} + \underset{294,24}{3H_2SO_4} = \underset{134,92}{2ClO_2} + \underset{100,48}{HClO_4} + \underset{18,02}{H_2O} + \underset{408,51}{3KHSO_4}$$

В круглодонной колбе емкостью 200 *мл*, снабженной специальной капельной воронкой и газоотводной трубкой (рис. 136), смешивают 20 *г* $KClO_3$ с 60 *г* промытого и прокаленного песка; смесь охлаждают льдом и к ней медленно по каплям добавляют охлажденную льдом концентрированную H_2SO_4. Образующуюся ClO_2 с примесью небольшого количества хлора пропускают при разрежении, создаваемом водоструйным насосом, над фосфорным ангидридом и конденсируют, охлаждая жидким воздухом. Для очистки ее фракционируют; при проведении реакции применяют среднюю фракцию.

Поскольку при выполнении метода I следует считаться с возможностью взрывов, более безопасным является метод II, по которому ClO_2 разбавляется образующейся одновременно с ней двуокисью углерода.

II. $$\underset{245,12}{2KClO_3} + \underset{196,16}{2H_2SO_4} + \underset{126,08}{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \underset{134,92}{2ClO_2} + \underset{88,02}{2CO_2} + \underset{72,08}{4H_2O} + \underset{272,36}{2KHSO_4}$$

В полуторалитровой колбе со шлифом смешивают 122 *г* $KClO_3$ (около 1 моля) со 100 *г* самой чистой щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (0,8 моля) и охлажденной смесью 108 *г* (58,7 *мл* или 1,1 моля) концентрированной H_2SO_4 (D 1,84) с 400 *мл* воды. Реакционную смесь медленно нагревают на водяной бане и образующийся равномерный ток газообразных ClO_2 и CO_2 пропускают через осушительную трубку с фосфорным ангидридом в охлажденную до —78° вымораживающую ловушку. Когда в последней накопится достаточное количество жидкой ClO_2, кран, находящийся между трубкой с фосфорным ангидридом и ловушкой, закрывают, охлаждают ловушку до —110° и откачивают остаток CO_2. Более тщательную очистку можно провести путем фракционированной перегонки в вакууме, причем используют только среднюю фракцию.

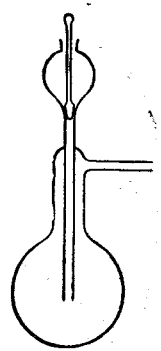


Рис. 136. Устройство капельной воронки для получения двуокиси хлора.

Другие методы получения. III. Тот же препарат можно получить из $AgClO_3$ и хлора [F. E. King, J. R. Partington, J. Chem. Soc. (London), **1926**, 925].

Свойства. Мол. вес 67,46. Желтый газ.

Т. пл.—59°; т. кип. 9,9°. В жидком состоянии продукт окрашен в красно-бурый, а в твердом состоянии— в желто-красный цвет. При —80° давление пара практически равно нулю. $D_{газ}$ 3,09; $D_{ж}$ ~1,5.

IV. Раствор ClO_2 в воде можно приготовить, пропуская полученную по методу II смесь газообразных ClO_2 и CO_2 в воду, охлажденную смесью льда с поваренной солью. ClO_2 растворяется в воде в 20 раз лучше, чем хлор. 1 объем воды при 4° растворяет 20 объемов ClO_2, т. е. насыщенный при этой температуре раствор

является приблизительно 5,7%-ным.

V. $$\underset{288,88}{2NaClO_2 \cdot 3H_2O} + \underset{70,90}{Cl_2} = \underset{134,92}{2ClO_2} + \underset{116,86}{2NaCl} + \underset{108,00}{6H_2O}$$

Если двуокись хлора предполагается в дальнейшем пропускать в воду, то ее можно получать также и путем пропускания воздуха, содержащего не более 5% хлора, через две присоединенные последовательно промывные склянки с пористыми стеклянным пластинками, наполненные 10%-ным раствором хлорита натрия. Дозировку газов производят, пропуская раздельно хлор и воздух через две наполненные водой промывные склянки последующим их смешиванием. Оценку количественного соотношения пропускаемых газов осуществляют подсчетом пузырьков. Образующуюся в растворе хлорита двуокись хлора пропускают вместе со струей воздуха через две последовательно включенные и охлаждаемые льдом с поваренной солью промывные склянки с пористыми пластинками, в которых она поглощается водой. Истощение реактива в первой промывной склянке, наполненной раствором $NaClO_2$, легко установить по переходу бурой окраски раствора в слабую желто-зеленую. В этом случае в склянку добавляют новое количество $NaClO_2$ и присоединяют ее уже в качестве второй промывной склянки.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ОБРАЩЕНИЯ С ClO_2.

Газообразная и сжиженная ClO_2 часто взрывается без видимой причины. Применения органических смазочных веществ для кранов и шлифов следует избегать. Для смазки можно пользоваться концентрированной серной кислотой. Целесообразно применять только капельную воронку типа, изображенного на рис. 136.

При получении и хранении ClO_2 следует избегать действия прямого дневного света, потому что на свету двуокись хлора в значительной степени разлагается. Лучше всего работать в затемненных вытяжных шкафах и сосудах, покрытых снаружи черным лаком.

Двуокись хлора действует химически на ртуть; поверхность ртути на короткое время может быть защищена слоем серной кислоты. После удаления газообразной ClO_2 из всех трубок установки вымораживанием в вакууме сосуды, содержащие жидкую или твердую ClO_2, можно безопасно запаивать.

Литература. I. Bodenstein M., Harteck P., Padelt E., Z. anorg. Chem., **147**, 233 (1925). II. Bray W., Z. phys. Chem., **54**, 569 (1906); Schumacher H. J., Stieger G., ibid., (B) **7**, 364 (1930); Schmidt E., Geisler E., Arndt P., Ihlow F., Ber. dtsch. chem. Ges., **56**, 25 (1923).

ДИХЛОРГЕКСОКСИД

Cl_2O_6

Образование Cl_2O_6 установлено Боденштейном, Хартеком и Падельтом при действии света на ClO_2, а также на смесь хлора с озоном.

По Шумахеру и Штигеру, получение Cl_2O_6 из ClO_2 и озона протекает по следующему уравнению:

$$2ClO_2 + 2O_3 = Cl_2O_6 + 2O_2$$

Разбавленную двуокисью углерода ClO_2 (из $KClO_3$, щавелевой кислоты и разбавленной серной кислоты) пропускают со смесью озона с кислородом (около 8% озона) в охлажденный льдом сосуд *1* (рис. 137). Скорость течения смеси ClO_2 и CO_2 составляет 1—2 *л/час*, а скорость течения смеси кислород — озон 2—4 *л/час*. Через несколько минут на стенке сосуда *1* уже начинается выделение бурых маслянистых капель, состоящих из раствора ClO_2 в Cl_2O_6.

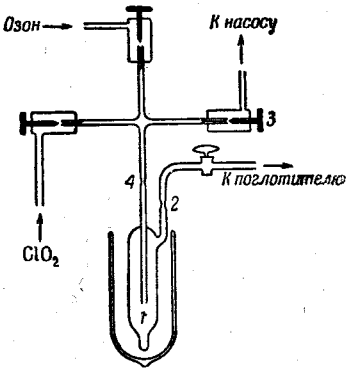


Рис. 137. Получение дихлоргексоксида.
1—охлаждаемый сосуд; *2*, *4*—места для запаивания; *3*—вентиль.

Вследствие химической активности Cl_2O_6 вместо смазываемых кранов применяют металлические вентили или стеклянные клапаны Боденштейна.

После образования достаточного количества вещества отводящую трубку запаивают в точке *2* и при помощи насоса через вентиль в сосуде *1*, погружаемом сначала в снег из сухого льда, а затем в ледяную воду, создают вакуум. При этом, чтобы убедиться в удалении всей ClO_2 из Cl_2O_6, испаряют еще около $^2/_3$ жидкости; затем сосуд *1* охлаждают жидким воздухом и запаивают газоотводную трубку в точке *4*.

Таким же методом, но с заменой металлических вентилей разбивающимися клапанами, по Гудиву и Ричард-

сону, можно получить Cl_2O_6 особенно высокой степени чистоты.

Свойства. Мол. вес 166,9. Темнокрасная жидкость. Т. пл. 3,5°; т. кип. 203° (вычисленная). Давление при 0° 0,31 *мм* рт. ст. D^3 2,02.

В газообразном состоянии Cl_2O_6 в значительной степени диссоциирует с образованием ClO_3. Эта последняя уже при комнатной температуре распадается на ClO_2 и кислород или на хлор и кислород. В жидком состоянии отличается значительно большей устойчивостью. Из всех окислов хлора наименее взрывчата, но при соприкосновении с органическими веществами все же взрывается.

Литература. Bodenstein M., Harteck P., Padelt E., Z. anorg. Chem., **147**, 233 (1925); Schumacher H. J., Stieger G., ibid., **184**, 272 (1929); Goodeve C. F., Richardson F. D., J. Chem. Soc. (London), **1937**, 294.

ХЛОРНЫЙ АНГИДРИД (ДИХЛОРГЕПТОКСИД) Cl_2O_7

$$2HClO_4 + P_2O_5 = Cl_2O_7 + 2HPO_3$$
$$200{,}96 \quad 141{,}94 \quad 182{,}91 \quad 159{,}98$$

I. Поскольку добавление безводной $HClO_4$ к P_2O_5 связано с большим риском вследствие часто происходящих при этом взрывов, по Гудиву и Паунею, 60%-ную $HClO_4$ концентри-

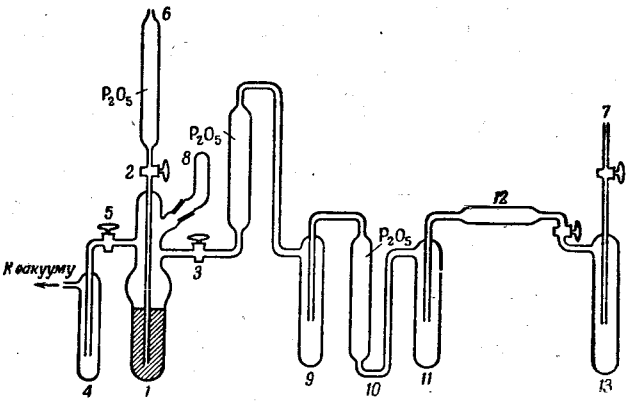


Рис. 138. Получение хлорного ангидрида.

руют в сосуде *1* (рис. 138) при закрытых кранах *2* и *3* путем ее перегонки при уменьшенном давлении. Отогнанную воду собирают в ловушку *4*. Затем кран *5* закрывают.

При непрерывном просасывании сухого воздуха, поступающего через трубку *6* и выходящего через трубку *7*, из трубочки *8* медленно добавляют P_2O_5 к находящейся в сосуде *1* $HClO_4$, охлажденной до —78°. После этого кран *2* закрывают и к трубке *7* присоединяют высоковакуумный насос. Смесь в сосуде *1* медленно доводят до комнатной температуры, а затем до 40°, после чего конденсируют отгоняемый Cl_2O_7 в сосуде *9*, охлажденном до —78°.

Закрыв кран *3* и открыв для безопасности кран *2*, Cl_2O_7 перегоняют через трубку *10*, содержащую P_2O_5, сначала в ловушку *11*, где он конденсируется, а потом с целью удаления хлора и низших окислов через трубку *12* с находящейся в ней свежевосстановленной из CuO металлической медью (в виде проволоки) в ловушку *13*.

II. По Мейеру и Кеслеру, еще безопаснее Cl_2O_7 получать (но с выходом всего лишь около 10%), приводя во взаимодействие при охлаждении смесь 1 вес. части безводной $HClO_4$ (например, 20—30 *г*) и 3—4 вес. частей чистой прокаленной инфузорной земли со смесью 1 вес. части P_2O_5 и 1 вес. части инфузорной земли; затем Cl_2O_7 отгоняют при давлении 2 *мм* рт. ст. и температуре 80—90°, улавливая дестиллят в охлажденном до —78° приемнике. Сравнительно высокая температура (80—90°) необходима потому, что инфузорная земля способна поглощать значительные количества Cl_2O_7. После этого для более полной очистки продукт можно подвергнуть фракционированной перегонке.

III. Раствор Cl_2O_7 в четыреххлористом углероде получают следующим путем. К 120 *мл* четыреххлористого углерода, находящегося в полулитровой круглодонной колбе, добавляют при постоянном помешивании и охлаждении до 0° 50 *г* P_2O_5 и к этой суспензии медленно приливают по каплям 8,2 *г* 70%-ного водного раствора $HClO_4$. Затем при 0° в вакууме, созданном при помощи водоструйного насоса, отгоняют большую часть CCl_4, после чего смесь нагревают при нормальном давлении в течение некоторого времени при 70—75° и затем отгоняют CCl_4 при 80°. Отгоняется смесь CCl_4 и Cl_2O_7, которую собирают в приемник, охлаждаемый до температуры около —20°.

При непродолжительном нагревании этой окрашенной в желтоватый цвет смеси до 80° хлор и низшие его окислы улетучиваются и остается бесцветный раствор Cl_2O_7 в CCl_4 приблизительно 7—8%-ной концентрации. При использовании этого раствора в качестве среды для образования суспензии дальнейших количеств P_2O_5 удается, наконец, получить 20—25%-ный раствор путем многократного повторения описанных выше операций.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ОБРАЩЕНИЯ С Cl_2O_7.

Cl_2O_7 сам по себе устойчивее всех прочих окислов хлора, но взрывается при соприкосновении с пламенем или при ударе. При его полу-

чении главная опасность заключается не столько в обращении с образовавшимся Cl_2O_7, сколько в манипуляциях с исходным материалом, которым является безводная $HClO_4$. Применение резины и органических веществ недопустимо; шлифы смазываются только серной или фосфорной кислотой.

Получение этого препарата в целях безопасности следует проводить в таком количестве, чтобы выход не превышал 2 *мл* Cl_2O_7.

Свойства. Мол. вес 182,91. Очень летучее бесцветное масло.

Т. пл.—91,5°, т. кип. 82°. Давление пара при 0° 23,7 *мм* рт. ст. D^0 1,86.

Литература. I. Michael A., Conn W. T., Am. Chem. J., 23, 445 (1900); Coodeve C. F., Powney J., J. Chem. Soc. (London), 1932, 2078.

H. Meyer F., Keßler H. G., Ber. dtsch. chem. Ges., 54, 566 (1921).

ОКИСЛЫ БРОМА

ЗАКИСЬ БРОМА (ДИБРОММОНООКСИД) Br_2O

При медленном нагревании устойчивой (при низких температурах) двуокиси брома начиная от —40° и выше происходит разложение этого соединения в высоком вакууме с образованием брома, кислорода, какого-то белого, до сих пор не известного окисла брома, а также Br_2O. Последний из названных продуктов можно вымородить в виде бурого вещества.

Закись брома можно получить в чистом виде, удалив при —55° сопровождающие продукты реакции.

Литература. Schwarz R., Wiele H., J. prakt. Chem., N. F., 152, 157 (1939).

ДВУОКИСЬ БРОМА (БРОМДИОКСИД) BrO_2

Получение этого соединения, по Шварцу и Шмейсеру, осуществляется действием тихого разряда на смесь паров брома и кислорода с применением разрядной трубки, имеющей отчасти вид газовой ловушки, охлаждаемой жидким воздухом (ср. стр. 68, рис. 72).

Литература. Schwarz R., Schmeißer M., Ber. dtsch. chem. Ges., 70, 1163 (1937); Schwarz R., Wiele H., J. prakt. Chem., N. F., 152, 157 (1939).

ПЯТИОКИСЬ ИОДА (ИОДНОВАТЫЙ АНГИДРИД) J_2O_5

Пятиокись иода получают путем термического обезвоживания иодноватой кислоты:

$$2HJO_3 = J_2O_5 + H_2O$$
$$351{,}82 \quad 333{,}82 \quad 18{,}00$$

Тонкоизмельченную HJO_3 нагревают в токе сухого воздуха при 240—250° в стеклянной трубке в течение нескольких часов. Для поддержания в этой трубке возможно более точно установленной температуры ее нагревают в алюминиевом блоке или в электрической печи.

Чтобы получить бесцветный или в крайнем случае окрашенный в слаборозовый цвет продукт, соответствующий, по возможности, составу J_2O_5, необходимо учитывать следующие соображения.

По Лембу, Брэю и Гельдарду, HJO_3, полученная из иода и $HClO_3$ (см. на стр. 169 HJO_3, метод III), по бесцветности конечного продукта оказывается гораздо более высококачественной, чем HJO_3, полученная из иода и HNO_3, или из иода, H_2O_2 и HNO_3.

Большое значение имеет тщательная очистка и высушивание применяемого воздуха. По Молесу, применения для этой цели серной кислоты следует избегать. Очистку следует производить щелочным раствором перманганата калия. твердым едким кали, натриевой проволокой и фосфорным ангидридом.

Разложение HJO_3 начинается при 70° по уравнению

$$3HJO_3 = HJO_3 \cdot J_2O_5 + H_2O.$$

Течению этой реакции благоприятствует предварительное добавление некоторого количества $HJO_3 \cdot J_2O_5$ или J_2O_5. Кроме того, HJO_3 можно быстрым нагреванием до 110° довести до плавления, в результате чего происходит ее переход в $HJO_3 \cdot J_2O_5$. При 200° $HJO_3 \cdot J_2O_5$ начинает распадаться с образованием J_2O_5 и выделением воды. При 240—250° эта реакция протекает быстро и однозначно. По Бакстеру, в соответствии с упомянутыми выше соображениями HJO_3 следует нагревать сначала в течение достаточного времени до 100° (1-я стадия обезвоживания), а затем до 240° (2-я стадия обезвоживания).

По Лембу, Брэю и Гельдарду, конечный продукт содержит еще 0,2%, а по Бакстеру,— 0,002% влаги.

Свойства. Белые гигроскопичные кристаллы. D^{25} 4,8. Разложение на иод и кислород начинается при 275° и быстро протекает при 350°.

Литература. Moles E., Perez-Vitoria A., Z. phys. Chem., (A) 156a (Bodenstein—Festband), 583 (1931); Baxter G. P., Tilley G. St., Z. anorg. Chem., 61, 293 (1909); Baxter G. P., ibid., 70, 41 (1911); Lamb A. B., Bray W. C., Geldard W. J., J. Am. Chem. Soc., 42, 1644 (1920).

ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА $HClO$

$$2Cl_2 \cdot 6H_2O + HgO = 2HClO + HgCl_2 + 11H_2O$$
$$357{,}80 \quad 216{,}61 \quad 104{,}90 \quad 271{,}51 \quad 198{,}00$$

В банке для хранения порошка в течение четверти часа встряхивают смесь гидрата хлора

(например, в количестве 300 *г*) с HgO (осажденной из $HgCl_2$ едким натром и высушенной при 300°), взятой в количестве $^3/_4$ по весу от количества гидрата (например, 225 *г*). Затем кашеобразную массу подвергают перегонке в вакууме. Отгонкой $^1/_3$ имеющейся смеси и конденсацией дестиллята в охлажденном до —20° приемнике получают желтый с зеленым отливом 25%-ный раствор HClO. В охлаждающей смеси этот раствор в течение некоторого времени остается стойким. Однако уже при 0° соединение тотчас же разлагается.

Свойства. HClO устойчива только в водных растворах и находится в состоянии равновесия с ангидридом Cl_2O, который можно экстрагировать из раствора при встряхивании последнего, например с четыреххлористым углеродом.

Литература. Goldschmidt St., Ber. dtsch. chem. Ges., 52, 753 (1919).

ГИПОХЛОРИТ НАТРИЯ
$NaClO \cdot 5H_2O$

$$2NaOH + Cl_2 + 4H_2O = NaClO \cdot 5H_2O + NaCl$$
80,04 70,91 72,08 164,56 58,46

В раствор 50 *г* NaOH в 50 *мл* воды, который находится в охлаждаемой льдом широкогорлой склянке коричневого стекла емкостью 350 *мл*, пропускают хлор через стеклянную трубку, расширенную на конце в виде воронки. Смесь скоро становится кашеобразной; чтобы добиться дальнейшего поглощения хлора, ее необходимо часто встряхивать. Течение реакции контролируется периодическим взвешиванием. Приблизительно через 3 часа увеличение в весе составляет 35 *г*, что соответствует приблизительно 80% того количества хлора, которое требуется для полного насыщения (43,7 *г*). Затем реакцию прерывают и выделившийся NaCl отсасывают на стеклянном нуче, охлажденном смесью льда с поваренной солью. Фильтрат также необходимо охлаждать смесью льда с солью, потому что при нагревании происходит реакция диспропорционирования с образованием хлорида и хлората. Фильтрат погружают в охлаждающую баню с температурой —40°, где он в течение получаса полностью затвердевает.

После медленного повышения температуры до —5° кристаллы $NaClO \cdot 5H_2O$ отсасывают на стеклянном фильтре, охлаждаемом снаружи смесью льда с поваренной солью.

Свойства. Бесцветные кристаллы, плавящиеся при 18° в собственной кристаллизационной воде. Плавление разлагается. Путем обезвоживания в вакууме (концентрированной серной кислотой) при возможно более низкой температуре можно получить NaClO, в значительной мере обезвоженный, однако весьма склонный к разложению, подобному взрыву. Растворимость при 0°: 29,3 *г* $NaClO \cdot 5H_2O$ в 100 *г* воды. $NaClO \cdot 5H_2O$ разлагается уже под влиянием содержащейся в воздухе двуокиси углерода.

Литература. Sanfourche A., Gardent L., Bull. Soc. chim. France, [4] 35, 1089 (1924); частное сообщение I.G. Farbenindustrie A-G., Werk Rheinfelden.

ГИПОБРОМИТ НАТРИЯ
$NaBrO \cdot 5H_2O$

$$2Br + 2NaOH + 4H_2O = NaBrO \cdot 5H_2O + NaBr$$
159,83 80,04 72,08 209,02 102,92

В широкогорлой круглодонной колбе, снабженной резиновой пробкой с тремя отверстиями (для мешалки, капельной воронки и термометра), охлаждают при перемешивании 438 *г* 40%-ного раствора NaOH (306 *мл*) до —3°. При непрерывном перемешивании медленно по каплям (1—2 капли в секунду) добавляют 314 *г* (100 *мл*) брома (что составляет 90% вычисленного для 175 *г* NaOH количества). Температуру реакционной смеси поддерживают между —8 и —3°. Недостаточное охлаждение приводит к образованию $NaBrO_3$; более глубокого охлаждения, чем —8°, следует избегать, иначе все содержимое колбы может затвердеть.

По мере добавления брома выделяется соль $NaBr \cdot 2H_2O$. После введения всего брома смесь оставляют еще на 1 час при —8°. Затем легко фильтрующийся $NaBr \cdot 2H_2O$ (около 180 *г*) отфильтровывают на нуче со стеклянной пористой пластинкой (17№3) в колбу для отсасывания, температуру которой доводят охлаждающей смесью до —5°.

Оранжевый фильтрат, содержащий около 60 *г* NaBrO в 100 *мл*, представляет собой пересыщенный раствор $NaBrO \cdot 5H_2O$. Для выделения этой соли необходимо ввести затравку в виде кристалла; последний можно получить, если охладить до —50° несколько миллилитров раствора NaBrO в пробирке и потереть стенку последней термометром. После введения затравки все содержимое пробирки затвердевает. Достаточно кратковременного нагревания пробирки теплотой руки, чтобы извлечь из нее термометр с приставшими к нему кристаллами. Небольшая часть этих кристаллов служит затравкой, вводимой в пробирку с еще несколькими миллилитрами раствора NaBrO при —5°. Выкристаллизовавшийся при этом чистый $NaBrO \cdot 5H_2O$ используется в качестве затравок для осуществления кристаллизации всего раствора, температура которого поддерживается на уровне —3°. В результате происходит обильное выделение

$NaBrO \cdot 5H_2O$ в виде прекрасно образованных желтых игольчатых кристаллов; из 100 *мл* фильтрата получают около 55 *г* влажных сырых загрязненных, содержащих около 78% $NaBrO \cdot 5H_2O$, 14% $NaBrO \cdot 2H_2O$, 0,3% $NaBrO_3$, остальное—вода. Оставшуюся после отсасывания на нуче со стеклянной пористой пластинкой кристаллическую массу для возможно более полного отделения от NaBr и $NaBrO_3$ тотчас же подвергают перекристаллизации из 2%-ного раствора NaOH. На перекристаллизацию 100 *г* сырых кристаллов требуется 30 *мл* щелочи, нагретой до температуры 20°; после этого раствор отфильтровывают и фильтрат охлаждают смесью льда с поваренной солью. Отфильтрованные кристаллы (во влажном состоянии их вес составляет около 18 *г* на 100 *г* сырой кристаллической массы) высушивают в течение 1—2 час. на предварительно охлажденной до 0° глиняной тарелочке в охлажденном до 0° эксикаторе, заполненном силикагелем.

Свойства. Мол. вес 118,91. Желтые кристаллы, очень легко растворимые в воде. При —20° продукт можно сохранять в закрытом бюксе в течение нескольких дней, причем наблюдается лишь небольшое уменьшение содержания NaBrO; при 0° в бюксе уже в течение первых часов происходит разложение с образованием NaBr и $NaBrO_3$, которое доходит до конца не позднее чем через 2 суток.

Степень чистоты после 1—2-часового высушивания на глине при 0° характеризуется следующими данными: около 92% $NaBrO \cdot 5H_2O$, 0,2% $NaBr \cdot 2H_2O$, 1% $NaBrO_3$, 5% влаги.

Литература. Scholder R., Krauss K., еще не опубликованное частное сообщение; Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), 23, 172.

ГИПОБРОМИТ КАЛИЯ
$KBrO \cdot 3H_2O$

$$\underset{159,83}{Br_2} + \underset{112,24}{2KOH} + \underset{36,04}{2H_2O} = \underset{189,08}{KBrO \cdot 3H_2O} + \underset{119,02}{KBr}$$

Соль $KBrO \cdot 3H_2O$ получают из концентрированного раствора едкого кали по методу, аналогичному описанному выше для получения $NaBrO \cdot 5H_2O$. В реакцию берут 465 *г* (300 *мл*) 53%-ного раствора KOH (245 *г* KOH и 220 *г* воды) и 314 *г* (100 *мл*) брома. Выделившийся KBr отфильтровывают и в раствор (около 250 *мл*), содержащий в 100 *мл* около 70 *г* KBrO, при температуре от —5 до —10° вносят при помешивании еще 125 *г* KOH, после чего добавляют 157 *г* (50 *мл*) брома. Вновь выделившийся KBr отфильтровывают, охлаждают до —40° фильтрат, содержащий в 100 *мл* около 83 *г* KBrO, и вносят затравку в виде небольшого количества фильтрата, превращенного при —80° в твердую кристаллическую массу. По прошествии небольшого промежутка времени происходит обильное выделение длинных желтых игольчатых кристаллов $KBrO \cdot 3H_2O$; последние отфильтровывают и высушивают в эксикаторе при —20° на предварительно охлажденной глиняной тарелочке в течение около 20 час.

Литература. Scholder R., Krauss K., еще не опубликованное частное сообщение.

ХЛОРИТ НАТРИЯ
$NaClO_2 \cdot 3H_2O$

Поскольку $NaClO_2 \cdot 3H_2O$ пока еще в продаже нет, несмотря на его очень обширное применение в технике, ниже описан один из многих возможных методов его получения, основанных на взаимодействии ClO_2 со щелочами в присутствии H_2O_2. В других методах вместо H_2O_2 применяют, например, SO_2 или $Mn(OH)_2$ или же исходными материалами служат ClO_2 и металлы или амальгамы.

$$\underset{134,90}{2ClO_2} + \underset{315,36}{Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O} + \underset{34,00}{H_2O_2} = \underset{272,26}{Ba(ClO_2)_2} + \underset{180,00}{10H_2O} + \underset{32,00}{O_2}$$

$$\underset{272,26}{Ba(ClO_2)_2} + \underset{322,04}{Na_2SO_4 \cdot 10H_2O} = \underset{288,88}{2NaClO_2 \cdot 3H_2O} + \underset{233,42}{BaSO_4} + \underset{72,00}{4H_2O}$$

Двуокись хлора, полученную по методу II, описанному при изложении синтеза ClO_2 (стр. 161), из 24,5 *г* $KClO_3$, 20 *г* щавелевой кислоты и 21,6 *г* H_2SO_4 (11,8 *мл* H_2SO_4, *D* 1,84), с 80 *мл* H_2O пропускают через находящуюся в конической колбе охлаждаемую льдом воду, взятую в количестве 200 *мл*. Желто-оранжевый раствор ClO_2 встряхивают до обесцвечивания со взятым в избытке твердым $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (в избытке по сравнению с теоретически требующимся количеством, равным 31,6 *г*, ввиду необходимости удаления также и двуокиси углерода, находящейся в растворе) и с 12 *г* 30%-ной H_2O_2. Образовавшийся $BaCO_3$ отсасывают и фильтрат при кипячении обрабатывают твердым Na_2SO_4 до тех пор, пока находящийся в избытке ион Ba^{2+} не выпадет в виде $BaSO_4$ (капельная проба). Образовавшийся $BaSO_4$ отсасывают и раствор упаривают на водяной бане до выделения кристаллов $NaClO_2 \cdot 3H_2O$. Выход около 15,6 *г* (54%).

Свойства. Мол. вес 144,51. Белые кристаллы в виде листочков, поддающихся обезвоживанию в эксика-

торе над едким кали. Безводный $NaClO_2$ при ударе взрывается.

Литература. Foerster F., Dolch P., Z. Elektrochem., 23, 138 (1917); Levi G. R., Atti Accad. Lincei, [5] 31, 214 (1922); Gazz. chim. ital., 52, 418 (1922).

ХЛОРНОВАТАЯ КИСЛОТА $HClO_3$

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_3 + BaSO_4$$
$$(\cdot H_2O)$$
$$322{,}26 \qquad 98{,}06 \qquad 168{,}90 \qquad 233{,}42$$

322 *г* хлората бария растворяют в 500 *мл* кипящей воды и к раствору медленно при помешивании прибавляют горячую смесь 98 *г* концентрированной H_2SO_4 (53,3 *мл* H_2SO_4, D 1,84) с 53,3 *мл* воды. Необходимо следить за тем, чтобы к концу реакции в небольшом избытке оставался лучше $Ba(ClO_3)_2$, чем H_2SO_4. Осадку $BaSO_4$ дают осесть в течение по меньшей мере 1 часа, затем $^2/_3$ прозрачного раствора сливают, а остальное фильтруют через воронку Бюхнера. Фильтрат соединяют со слитым раствором и таким образом получают около 660 *мл* приблизительно 22%-ной $HClO_3$ (D 1,11). При выпаривании этого раствора в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой можно добиться получения приблизительно 40%-ного раствора $HClO_3$ (формально 40%-ный раствор соответствует составу $HClO_3 \cdot 7H_2O$; D 1,28).

Другой метод получения. Другой метод основан на способности катионообменных смол (например, вофатита KS) эквивалентно обменивать свой катион (например, Na^+) на H^+.

По Самуэльсону, этот процесс можно провести с ионом ClO_3^- (например, в виде $NaClO_3$). Между тем, например, при ионах ClO^-, BrO_3^-, JO_3^- понит может восстановить кислоту. Проведение препаративного получения раствора $HClO_3$ с концентрацией вначале около 10% (раствор затем можно упарить) осуществляется по методу Клемента.

Свойства. Мол. вес 84,46. Бесцветный раствор, который можно сохранять в склянках с притертыми пробками. Чистые растворы $HClO_3$ при 95° претерпевают небольшое разложение, а менее чистые растворы разлагаются уже при 40°.

Литература. Lamb A. B., Bray W. C., Geldard W. I., J. Am. Chem. Soc., 42, 1643 (1920); Samuelson O., IVA, 17, 5 (1946); Klement R., Z. anorg. Chem., 260, 271 (1949).

ХЛОРАТ АММОНИЯ NH_4ClO_3

I. $$2KClO_3 + (NH_4)_2SO_4 = 2NH_4ClO_3 + K_2SO_4$$
$$245{,}12 \qquad 132{,}14 \qquad 203{,}00 \qquad 174{,}26$$

Методика получения NH_4ClO_3 дана ниже при описании синтеза $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, так как NH_4ClO_3 является промежуточным продуктом в этом синтезе.

Если NH_4ClO_3 нужно выделить в чистом виде, раствор этой соли (из которого предварительно удаляют спирт) еще до стадии добавления $Ba(OH)_2$ (которую осуществляют по только что упомянутому выше методу получения $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$) упаривают до тех пор, пока не начнется кристаллизация NH_4ClO_3. Чтобы избежать присутствия в препарате ионов SO_4^{2-}, можно следовать методу получения $Ba(ClO_3)_2$ до конца и затем из очень легко получаемой в чистом виде соли $Ba(ClO_3)_2$, приводя ее во взаимодействие с $(NH_4)_2SO_4$, получить NH_4ClO_3 (см. ниже метод III).

II. $$HClO_3 + NH_3 = NH_4ClO_3$$
$$84{,}48 \qquad 17{,}10 \qquad 101{,}58$$
$$2HClO_3 + (NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O = 2NH_4ClO_3 +$$
$$168{,}96 \qquad 114{,}11 \qquad 203{,}00$$
$$+ CO_2 + 2H_2O$$
$$44{,}01 \qquad 36{,}04$$

К раствору хлорноватой кислоты добавляют стехиометрически необходимое количество NH_3 или $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ и раствор доводят до начала кристаллизации в эксикаторе над серной кислотой.

III. $$Ba(ClO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 =$$
$$(\cdot H_2O)$$
$$322{,}26 \qquad 132{,}06$$
$$= 2NH_4ClO_3 + BaSO_4$$
$$202{,}90 \qquad 233{,}42$$

Концентрированные растворы компонентов смешивают в стехиометрических количествах и раствор после отфильтровывания $BaSO_4$ упаривают.

Свойства. Мол. вес 101,5. Небольшие игольчатые кристаллы. NH_4ClO_3 неустойчив, а поэтому его нельзя сохранять в течение долгого времени. В обращении с NH_4ClO_3 необходимо соблюдать осторожность, так как это вещество иногда взрывается самопроизвольно без видимых причин; при температурах выше 100° взрывы неизбежны. В открытом сосуде в тонком слое это вещество безопасно. NH_4ClO_3 очень легко растворяется в воде.

Литература. I. Vanino, Handb. d. präp. Chem. anorg. Teil, 2 Aufl., Stuttgart, 1925, S. 459.

II. Retgers I. W., Z. phys. Chem., 5, 448 (1890).

III. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, 2 Aufl., Berlin—Wien, 1928—1932, Bd. 3, S. 297.

ХЛОРАТ БАРИЯ

$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$

$$2KClO_3 + (NH_4)_2SO_4 = 2NH_4ClO_3 + K_2SO_4$$
245,12 132,14 203,00 174,26

$$2NH_4ClO_3 + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O =$$
202,90 315,36

$$= Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O + 2NH_3 + 9H_2O$$
322,26 34,00 162,00

122,6 *г* $KClO_3$ и 70 *г* $(NH_4)_2SO_4$ растворяют в 350 *мл* горячей воды и раствор упаривают при постоянном помешивании в фарфоровой чашке до тех пор, пока не образуется жидкая кашеобразная масса. После охлаждения к кашеобразной массе добавляют четырехкратное количество 80%-ного этилового спирта; таким образом, нерастворимый в спирте K_2SO_4 отделяют от NH_4ClO_3. Остаток, состоящий из K_2SO_4, отфильтровывают и многократно промывают спиртом, после чего спирт отгоняют. Оставшийся NH_4ClO_3 (осторожно! NH_4ClO_3 легко взрывается) обрабатывают в фарфоровой чашке на водяной бане таким количеством концентрированного горячего раствора $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (по меньшей мере, 160 *г* приблизительно на 160 *мл* горячей воды), чтобы запах NH_3 полностью исчез и чтобы раствор под конец имел явственно щелочную реакцию. Этот раствор выпаривают затем досуха, остаток растворяют в пятикратном количестве воды и через раствор пропускают CO_2 до полного осаждения $BaCO_3$. Последний отфильтровывают, и раствор упаривают до кристаллизации.

Свойства. Бесцветные, призматические кристаллы. *D* 3,18. Т. пл. (безводной соли) 414°. Растворимость: при 0° 27,4 *г*, при 100° 111,2 *г* в 100 *г* воды.

Литература. V a n i n o, Handb. d. präp. Chem. anorg. Teil, 2 Aufl., Stuttgart, 1925, S. 297.

ХЛОРАТ СЕРЕБРА

$AgClO_3$

$$AgNO_3 + NaClO_3 = AgClO_3 + NaNO_3$$
169,89 106,46 191,34 85,01

Каждую из двух солей (170 *г* $AgNO_3$ и 106 *г* $NaClO_3$) растворяют при нагревании до 85° в 100 *мл* воды; оба раствора сливают вместе и охлаждают до 0°. Находящуюся над осадком жидкость тщательно декантируют и к остатку добавляют 50 *мл* охлажденной до 0° воды. Кристаллы, которые после этой стадии содержат около 95,2% продукта, отсасывают.

Чистый продукт получают путем растворения при 90° оставшегося после упомянутой выше декантации осадка в 125 *мл* воды, охлаждения полученного раствора до 0° и отсасывания кристаллов. Затем кристаллы еще раз растворяют при 90° в 120 *мл* воды, раствор охлаждают до 0°, отсасывают и высушивают в эксикаторе. Выход около 118 *г* 99,7%-ного $AgClO_3$.

$AgClO_3$ следует сохранять в темных склянках. Он обладает сильным окисляющим действием, а поэтому обращение с ним в присутствии легко окисляющихся веществ и органических соединений требует осторожности.

Свойства. Белые кристаллы. Т. пл. 230°, при 270° происходит разложение. *D* 4,43.

Литература. N i c h o l s o n D. G., H o l l e y C. E., jr., in Inorganic syntheses, vol. II, New York—London, 1946, p. 4.

БРОМНОВАТАЯ КИСЛОТА

$HBrO_3$

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HBrO_3 + BaSO_4$$
$(\cdot H_2O)$
411,18 98,06 257,82 233,42

100 *г* тонкоизмельченного $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ при охлаждении льдом с солью смешивают с охлажденной смесью 15 *мл* концентрированной H_2SO_4 (*D* 1,84; следовательно, 27,6 *г*, т. е. в избытке равном 10%) с 275 *мл* воды и в течение нескольких часов подвергают смесь частому встряхиванию. После разбавления по крайней мере вдвое к раствору добавляют необходимое количество раствора $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ для точного осаждения избыточной H_2SO_4 (для этого необходимо взять около 7,75 *г* $Ba(OH) \cdot 8H_2O$). Таким путем осаждают дополнительное количество $BaSO_4$. Осадку дают осесть и после этого декантируют прозрачный раствор $HBrO_3$; $BaSO_4$ отсасывают и фильтрат присоединяют к слитому раствору. При возможно более низкой температуре кислоту можно сконцентрировать в вакууме до содержания в ней 50% $HBrO_3$.

Свойства. Мол. вес 128,92 *г*. Бесцветный раствор.

Литература. B u r c h a r d O., Z. phys. Chem., **2**, 814 (1888).

БРОМАТ БАРИЯ

$Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$

$$2KBrO_3 + BaCl_2 \cdot 2H_2O =$$
334,02 244,26

$$= Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O + 2KCl + H_2O$$
411,18 149,10 18,00

334 *г* $KBrO_3$ растворяют в 700 *мл* кипящей воды и к раствору добавляют горячий раствор

244 *г* $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ в 400 *мл* воды. Реакционную смесь охлаждают и находящийся над выделившимися кристаллами раствор сливают, а остаток много раз промывают каждый раз 100 *мл* холодной воды, после чего его отсасывают. Выход почти количественный (для лучшей очистки продукт можно еще один или несколько раз перекристаллизовать из кипящей воды, в которой он растворяется значительно лучше).

Свойства. Белые кристаллы. *D* 3,99. Т пл. 260° (с разложением). Растворимость: при 10° 0,44 *г*, при 100° 5,39 *г* в 100 *г* воды.

Литература. Pearce D. W., Russell R. G., in Inorganic syntheses, vol. II, NewYork—London, 1946, p. 20.

ИОДНОВАТАЯ КИСЛОТА HJO_3

Иодноватую кислоту можно получить путем окисления иода действием HNO_3 (или $HNO_3 + H_2O_2$). При этом вопреки реакциям, выраженным уравнениями в методах I и II, редко удается получить чисто белый препарат. Бесцветная HJO_3 образуется из иода и $HClO_3$. Эту кислоту, в свою очередь, получают из $Ba(ClO_3)_2$ действием H_2SO_4 (см. метод III). Метод, основанный на взаимодействии $Ba(JO_3)_2$ (из $Ba(ClO_3)_2$ и иода) с H_2SO_4, не является хорошим, потому что в результате получается препарат, содержащий H_2SO_4.

I. $$6J + 10HNO_3 = 6HJO_3 + 10NO + 2H_2O$$
$$761{,}46 \quad 630{,}00 \quad 1055{,}46 \quad 300{,}00 \quad 36{,}00$$

100 *г* дважды возогнанного иода нагревают в конической колбе (покрытой круглодонной колбой с циркулирующей через нее водой) с 500 *г* чистой дымящей азотной кислоты при 70—80° до появления светложелтой окраски раствора. Реакционную смесь выпаривают досуха на водяной бане, затем после неоднократного прибавления еще небольших количеств воды снова несколько раз упаривают досуха. Остаток растворяют на водяной бане в концентрированной азотной кислоте и прозрачный бесцветный раствор быстро охлаждают на льду. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают на пористой стеклянной пластинке и в течение многих дней высушивают в эксикаторе над твердым едким кали. Большие кристаллы можно получить, если медленно испарять раствор HJO_3 в 20%-ной HNO_3 (по возможности, после внесения затравки в виде кристалла) при обыкновенной температуре или над хлористым кальцием в вакуум-эксикаторе. Затем из кристаллов можно отсосать маточный раствор и промыть их очень небольшим количеством воды.

II. $$2J + 5H_2O_2 = 2HJO_3 + 4H_2O$$
$$253{,}82 \quad 170{,}00 \quad 351{,}82 \quad 72{,}00$$

50 *г* мелкорастертого иода, полученного лучше всего путем окисления раствора иодида хлором, H_2O_2 или еще каким-либо окислителем, нагревают на водяной бане в колбе емкостью 750 *мл* до 70° с 50 *мл* концентрированной HNO_3, 25 *мл* 30%-ной H_2O_2 (следует применять H_2O_2, не содержащую органических стабилизирующих веществ) и 50 *мл* воды. Сверху колбу прикрывают другой круглодонной колбой с циркулирующей в ней водой. После многократного встряхивания реакция начинается скоро, что может быть установлено по изменению интенсивности окраски. Добавление H_2O_2 продолжают до тех пор, пока либо не прореагирует весь введенный в реакцию иод, либо не будет израсходовано все количество H_2O_2, равное 200 *мл*. Затем раствор выпаривают досуха, остаток снова растворяют в возможно меньшем количестве воды и обрабатывают, как указано ниже.

При применении H_2O_2, содержащей органические вещества, остаток после выпаривания оказывается сильно окрашенным. В этом случае его нагревают сначала в течение 2 час. при 140—150°, затем в течение некоторого времени при 170—180°. После охлаждения содержащуюся в остатке от выпаривания HJO_3 растворяют в самом незначительном количестве горячей воды, раствор фильтруют и доводят до кристаллизации.

В связи со значительной растворимостью HJO_3 в воде кристаллизация ее из водных растворов сопряжена с большими потерями. Поэтому к водным растворам HJO_3 полезно добавлять равные объемы концентрированной HNO_3 и после этого упаривать эти растворы до $^1/_3$ их первоначального объема. Тогда в большинстве случаев уже из горячего раствора выпадают кристаллы HJO_3.

III. $$2J + 2HClO_3 = 2HJO_3 + Cl_2$$
$$253{,}82 \quad 168{,}90 \quad 351{,}80 \quad 70{,}90$$

100 *г* иода обрабатывают в колбе раствором $HClO_3$ в количестве, на 3% большем теоретического (это составляет со включением 3%-ного избытка 68,55 *г* $HClO_3$). Колба снабжена трубкой, подводящей ток воздуха, и трубкой, через которую с током воздуха отводится хлор; последний затем поглощается, например, раствором едкого натра. Реакционную смесь нагревают и через нее после начала реакции медленно пропускают воздух. Приблизительно через

20 мин. реакция заканчивается. Смесь после этого охлаждают, отфильтровывают от примесей (из раствора могут, например, выделиться небольшие количества $Ba(JO_3)_2$, образовавшегося еще при получении $HClO_3$) и при сильном перемешивании выпаривают в чашке досуха или же смесь вторично подвергают кристаллизации по методу I или II.

Свойства. Мол. вес 175,93. Бесцветные кристаллы D^0 4,629. Т. пл. 110° (с переходом в HJ_3O_8). Отщепление воды в небольшой степени начинается уже при 70°, в особенности, если в препарате присутствует хотя бы совершенно незначительное количество $HJO_3 \cdot J_2O_5$. Начиная с 220°, происходит полное обезвоживание с образованием J_2O_5.

Растворимость HJO_3 при 0° 286 *г* в 100 *мл* воды, при 25° 1,41 *г* в 100 *г* HNO_3. D^{25} 1,4.

Продукт хотя и очень легко растворим в воде, но гигроскопичностью не отличается. Поскольку HJO_3 чувствительна к действию света, необходимо (в тех случаях, когда нужно получить совершенно бесцветный препарат) синтез проводить в полной темноте.

Литература. I. Moles E., Perez-Vitoria A., Z. phys. Chem., (A) **156a** (Bodenstein—Festband), 583 (1931); Baxter G. P., Tilley G. St., Z. anorg. Chem., 61, 295 (1909).

II. Bray W. C., Caulkins A. L., J. Am. Chem. Soc., **53**, 44 (1931); Guichard M., Bull. Soc., chim. France, [4] 5, 723 (1909).

III. Lamb A. B., Bray W. C., Geldard W. J., J. Chem. Soc., 42, 1643 (1920).

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

$HClO_4$

$$\underset{138,56}{KClO_4} + H_2SO_4 = \underset{100,47}{HClO_4} + KHSO_4$$

I. Колбу для фракционирования, снабженную притертой пробкой, соединяют на шлифе (или непосредственным припаиванием) с трубкой длиной 75 *см*, окруженной охлаждающей рубашкой, затем с приемником, охлаждаемым до —40° (а в случаях необходимости только до —20°) и далее при помощи трубки, наполненной натронной известью или фосфорным ангидридом, с водоструйным насосом. В колбе для фракционирования медленно нагревают на бане под давлением 10—20 *мм* рт. ст. 25 *г* $KClO_4$ с 100 *г* H_2SO_4 (D 1,84). Чтобы пары не подвергались перегреву, колбу следует погружать в нагревательную баню лишь до уровня находящейся в ней жидкости. Реакция начинается приблизительно при температуре около 90°; дальнейшее нагревание производят таким образом, чтобы в течение около часа температура повысилась до 160°. При этой температуре реакция проводится приблизительно в течение 2 час. Весь $KClO_4$ при этом переходит в раствор, а $HClO_4$ оказывается отогнанной.

Сырая обычно окрашенная в желтый цвет кислота тотчас же подвергается вторичной перегонке при температуре водяной бани 35—40° и давлении 10—20 *мм* рт. ст. При второй перегонке целесообразно применять пришлифованный кипятильный капилляр, которым при первой перегонке можно не пользоваться. Незначительное количество ClO_2, окрашивающей кислоту в желтый цвет, можно быстро и полностью удалить, продувая через кислоту сухой воздух. Кислоту, окрашенную в темно-желтый цвет, нельзя обесцветить ни пропусканием воздуха, ни перегонкой в вакууме.

II. Из 70%-ного водного раствора хлорной кислоты безводную кислоту можно получить обработкой раствора пятикратным количеством 95,6%-ной H_2SO_4 с последующей отгонкой на нагретой до 90—160° бане под давлением 20—30 *мм* рт. ст. Давление не должно быть ниже указанного, так как иначе произойдут потери от испарения $HClO_4$ (установка такая же, как описано в методе I).

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ОБРАЩЕНИЯ С БЕЗВОДНОЙ $HClO_4$

Все соединения установки, если нет возможности уже предварительно спаять стеклянные трубки, должны быть снабжены шлифами, смазываемыми концентрированной фосфорной, серной или хлорной кислотой. Применение резиновых трубок и соединение частей установки при их помощи строжайше запрещено. Если при перегонке в холодильнике выделится (например, вследствие чересчур быстрого нагревания) твердая $HClO_4 \cdot H_2O$, перегонку необходимо тотчас же прекратить. При применении хорошо очищенной стеклянной посуды и «чистых для анализа» исходных материалов получение $HClO_4$ вполне безопасно. При смене сосудов необходимо следить, чтобы на деревянную поверхность лабораторного стола не попали капли безводной $HClO_4$, иначе произойдет взрыв. Взрывы происходят всегда в тех случаях, когда с безводной кислотой приходят в соприкосновение органические вещества.

Кожу тела следует самым тщательным образом предохранять от соприкосновения с безводной $HClO_4$ (болезненные злокачественные ожоги!).

При температурах ниже 0° кислота сохраняется в течение продолжительного времени без разложения. Уничтожая остатки кислоты,

никогда не следует спускать ее в раковину; ее можно выливать только небольшими порциями на землю под открытым небом или по каплям в большой объем холодной воды. Однако и при этом следует соблюдать большую осторожность.

Свойства. Прозрачная, как вода, легко подвижная жидкость, сильно дымящая на воздухе при комнатной температуре. D_4^{22} 1,764. Т. пл.—112°; т. кип. 130° при 760 *мм* рт. ст. (экстраполированное значение, так как кислота разлагается уже при температуре около 90°); 14° при 15 *мм*, 16° при 18 *мм*, 17,3° при 20 *мм* и 39° при 56 *мм* рт. ст.

Литература. I. Vorländer D., v. Schilling R., Liebigs Ann., **310**, 369 (1900); Michael A., Conn W. T., Am. Chem. J., **23**, 444 (1900); van Emster K., Z. anorg. Chem., 52, 270 (1907); van Wyk H. J., ibid., **48**, 4 (1906).

II. Linde E., Z. Elektrochem., **30**, 255 (1924); Berger K., диссертация, Leipzig, 1928; Distler H., неопубликованные опытные данные, Freiburg i. Br.

ПЕРХЛОРАТЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

СОДЕРЖАЩИЕ ВОДУ ПЕРХЛОРАТЫ

Соли $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $Ca(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$; $Sr(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ получают растворением соответствующих окислов, карбонатов, хлоридов или нитратов в немного большем, чем этого требует теоретический расчет, количестве 70%-ной $HClO_4$ (или в случае растворения окислов—с некоторым избытком последних, который затем отфильтровывают). После растворения образовавшиеся соли концентрируют упариванием. Выделившиеся кристаллы центрифугируют и высушивают в эксикаторе.

БЕЗВОДНЫЕ ПЕРХЛОРАТЫ

Безводные перхлораты получают, нагревая содержащие воду перхлораты до 250° в вакуумном сушильном шкафу при 1—10 *мм* рт. ст.

Другой метод основан на обменном разложении карбонатов щелочноземельных металлов с NH_4ClO_4 в твердом состоянии (после совместного перемалывания компонентов в шаровой мельнице) при 250° и давлении 1—10 *мм* рт. ст. в соответствии со следующим уравнением:

$$MCO_3 + 2NH_4ClO_4 = M(ClO_4)_2 + H_2O + CO_2 + 2NH_3,$$

где M—металл.

Литература. Smith G. F., Koch E. G., Z. anorg. Chem., 223, 18 (1935); Smith G. F., Hardy V. R., ibid., **223**, 1 (1935).

НИТРОЗИЛПЕРХЛОРАТ

$NOClO_4$

$$NO_2 + NO + 2HClO_4 = 2NOClO_4 + H_2O$$
$$200{,}94 \qquad 258{,}94$$

100 *мл* приблизительно 30%-ного водного раствора $HClO_4$ упаривают в фарфоровой чашке до тех пор, пока погруженный в раствор термометр не покажет температуру 142° и не начнет выделяться густое белое облако. Оставшуюся жидкость (смесь моно- и дигидратов $HClO_4$) переливают в круглодонную колбу и пропускают в нее смесь NO с NO_2, полученную приливанием по каплям 68%-ной азотной кислоты к $NaNO_2$.

При этом образуются бесцветные тонкие листочки $NOClO_4 \cdot aq$ в количестве 11—16 *г*; кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Выход можно довести почти до количества, равного теоретическому (53 *г*), путем упаривания фильтрата и дальнейшего пропускания смеси NO с NO_2.

После отсасывания кристаллы высушивают в течение нескольких часов на пористой глине в эксикаторе над фосфорным ангидридом. В этот эксикатор также предварительно пропускают смесь NO с NO_2.

Путем высушивания вещества в течение нескольких суток в вакууме над фосфорным ангидридом можно совершенно удалить содержащуюся в нем воду и получить таким образом безводный $NOClO_4$.

Свойства. Мол. вес 129,5. Белые кристаллы, разлагающиеся при взаимодействии с водой с образованием NO, NO_2, HNO_3 и $HClO_4$.

Литература. Hofmann K. A., v. Zedtwitz A., Ber. dtsch. chem. Ges., **42**, 2031 (1909); Kruse K., Drobny B., Huck G., Möller H., Z. anorg. Chem., **259**, 154 (1949).

НИТРИЛПЕРХЛОРАТ

NO_2ClO_4

I. $$HNO_3 + 2HClO_4 = H_3OClO_4 + NO_2ClO_4$$
$$63{,}02 \qquad 200{,}94 \qquad 118{,}48 \qquad 145{,}47$$

По Годдарду, Хьюзу и Ингольду, NO_2ClO_4 получают, приводя во взаимодействие в высоковакуумной установке безводную HNO_3 с безводной $HClO_4$. Образующаяся одновременно H_3OClO_4 при добавлении N_2O_5 превращается снова в HNO_3 и $HClO_4$. Реакцию проводят в нитрометановом растворе, из которого NO_2ClO_4 можно получить в виде кристаллов.

II. По Гордону и Спинксу, через озонатор Сименса при 0° пропускают сухой воздух со

скоростью 12 *л/час* и в следующем сосуде образующиеся продукты реакции (озон и нитрозные газы) смешивают с двуокисью хлора, пропускаемой с очень малой скоростью по сравнению со скоростью воздуха. На стенках реакционного сосуда отлагаются белые кристаллы, соответствующие формуле NO_2ClO_4.

Это соединение Годдард, Хьюз и Ингольд называют перхлоратом нитрония, а Гордон и Спинкс — перхлоратом нитроксила.

Свойства. При 120° разлагается быстро, но без взрыва.

Относительно того, как реакцию между HNO_3 + $HClO_4$ проводили раньше, см. A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges., 58, 958(1925).

Литература. I. Goddard D. R., Hughes E. D., Ingold C. K., Nature (London), 158, 480 (1946).

II. Gordon W. E., Spinks J. W. T., Can. J. Res., B 18, 358 (1940); C1942 (I), 3180.

ИОДНАЯ КИСЛОТА

H_5JO_6

Ввиду того, что при соприкосновении с платиной H_5JO_6 каталитически разлагается, получение ее электролитическим путем с платиновыми электродами не дает хороших результатов. Получение ее по описываемому ниже методу из периодата бария и HNO_3 основано на том, что $Ba(NO_3)_2$ нерастворим, а H_5JO_6 хорошо растворима в концентрированной HNO_3.

$$\underset{861,90}{Ba_3H_4(JO_6)_2} + 6HNO_3 = \underset{455,82}{2H_5JO_6} + \underset{784,08}{3Ba(NO_3)_2}$$
$$\qquad\qquad\quad 378,00$$

100 *г* $Ba_3H_4(JO_6)_2$ смачивают 75 *мл* воды, смешивают с 200 *мл* бесцветной HNO_3 (*D* 1,42) нагревают в течение часа при помешивании до 60—70°, затем охлаждают до 30—40° и отфильтровывают через фильтр с пористой стеклянной пластинкой от выделившегося $Ba(NO_3)_2$. Остаток промывают несколькими порциями концентрированной азотной кислоты (каждый раз помешивая) до полного удаления периодата. В вакууме, создаваемом водоструйным насосом, объединенные фильтраты упаривают при 60—70° до тех пор, пока не начнет выделяться H_5JO_6 (если при этом снова начнет выкристаллизовываться $Ba(NO_3)_2$, то его необходимо отфильтровать и уже затем продолжать упаривание). При охлаждении образуются блестящие кристаллы иодной кислоты. В связи со склонностью иодной кислоты к образованию пересыщенных растворов начала кристаллизации приходится часто выжидать в течение длительного времени. Кристаллы отсасывают и высушивают в вакууме при 50°. Из маточного раствора упариванием можно получить вторую порцию кристаллов. Выход составляет около 46 *г* (по теоретическому расчету 52,9 *г*).

При получении этих препаратов нельзя пользоваться резиновыми трубками и пробками, потому что при этом HNO_3 восстанавливается с образованием нитрозных газов, которые, в свою очередь, восстанавливают H_5JO_6 с образованием HJO_3.

Свойства. Мол. вес 227,96. Бесцветные гигроскопичные кристаллы, разлагающиеся при температуре плавления (130°) с образованием воды, кислорода и J_2O_5.

Литература. Willard H. H., in Inorganic syntheses, vol. I, New York—London, 1939 p. 172.

ПЕРИОДАТЫ НАТРИЯ

$Na_3H_2JO_6$, $NaJO_4$

При получении $Na_3H_2JO_6$ и $NaJO_4$ исходят из $NaJO_3$, который применяют либо в виде готовой соли, либо в виде раствора элементарного иода во взятой в избытке $NaClO_3$, легко получаемого следующим путем.

В пятилитровой колбе при 45° растворяют 125 *г* чистого $NaClO_3$ в 500 *мл* воды, раствор подкисляют 2 *мл* концентрированной азотной кислоты, добавляют 100 *г* иода и во избежание потерь последнего горло колбы закрывают перевернутым стаканом. Реакционную смесь нагревают до начала реакции (около 50°). Если реакция протекает чересчур бурно, колбу охлаждают, погружая ее в холодную воду. Реакция заканчивается приблизительно через 15 мин. (конец ее можно установить по исчезновению окраски иода). В таком виде раствор пригоден для получения периодата натрия. На 100 *г* иода теоретически требуется 76,9 *г* $NaClO_3$; получается 156,1 *г* $NaJO_3$.

$Na_3H_2JO_6$

$$\text{I.}\quad \underset{197,90}{NaJO_3} + 4NaOH + \underset{70,90}{Cl_2} = \underset{293,90}{Na_3H_2JO_6} + \underset{116,86}{2NaCl} + \underset{18,00}{H_2O}$$
$$\qquad\qquad 159,96$$

В стакан к раствору иодата, приготовленному описанным выше способом из 100 *г* иода (или к 156,1 *г* $NaJO_3$), добавляют 140 *г* твердого NaOH и, если нужно, еще 100—200 *мл* воды. Смесь доводят до энергичного кипения, после чего в раствор через стеклянную трубку диаметром, по меньшей мере, 1 *см*, пропускают возможно более быструю струю хлора. Эта трубка одновременно служит и для постоянного энергичного перемешивания реакционной смеси. Приблизительно через 10—15 мин.

после нейтрализации щелочи реакция заканчивается; в дальнейшем хлор уже больше не поглощается. Раствор слабо подщелачивают едким натром для переведения образовавшегося одновременно в небольшом количестве $Na_2H_3JO_6$ в малорастворимый $Na_3H_2JO_6$, смесь охлаждают, и выделившееся вещество отфильтровывают на воронке Бюхнера. Осадок еще раз промывают холодной водой и высушивают при 110°. Выход составляет около 225 *г* (около 97% теоретического выхода, равного 231,8 *г*).

Другие методы получения. II. Если в распоряжении экспериментатора нет баллонов с хлором, окисление $NaJO_3$ можно провести также и по реакции с $K_2S_2O_8$ (применять $(NH_4)_2S_2O_8$ вместо $K_2S_2O_8$ не рекомендуется из-за плохих выходов, получающихся при такой замене). При этом методе однако приходится считаться с неизбежным присутствием в продукте реакции сульфата

$$\underset{197,91}{NaJO_3}+\underset{270,32}{K_2S_2O_8}+\underset{160,04}{4NaOH}=\underset{293,92}{Na_3H_2JO_6}+\underset{174,27}{K_2SO_4}+$$
$$+\underset{142,06}{Na_2SO_4}+\underset{18,02}{H_2O}.$$

Полученный из 100 *г* иода, по указанному выше методу, раствор $NaJO_3$ (или раствор 156,1 *г* $NaJO_3$) постепенно обрабатывают 40*г* NaOH, затем раствор разбавляют водой до общего объема 1200 *мл* и нагревают до кипения. При постоянном сильном перемешивании (лучше всего при помощи механической мешалки) постепенно прибавляют теоретически необходимое количество (т. е. 213 *г*) $K_2S_2O_8$ и затем порциями 170 *г* NaOH. Смесь кипятят в течение еще 15 мин., охлаждают до 40° и фильтруют через стеклянную пористую пластинку. При охлаждении ниже 40° выкристаллизовываются значительные количества сульфата. Осадок несколько раз промывают холодной водой.

III. $Na_3H_2JO_6$ можно получить также из NaJ, брома и NaOH в одну стадию:

$$\underset{149,91}{NaJ}+\underset{639,28}{8Br}+\underset{400,10}{10NaOH}=\underset{293,92}{Na_3H_2JO_6}+\underset{823,36}{8NaBr}+\underset{72,08}{4H_2O}.$$

В четырехлитровом стакане в 2 *л* воды растворяют 100 *г* NaJ и 264 *г* NaOH. Раствор нагревают до 80° и постепенно при механическом перемешивании обрабатывают его 80 *мл* брома (2 *мл*/*мин*) из капельной воронки, трубка которой заканчивается под поверхностью раствора. При этом, по возможности, точно поддерживают температуру 80°. Через $^1/_2$—$^3/_4$ часа внезапно образуется осадок. Бром продолжают прибавлять, как указано, по каплям. При сильном встряхивании жидкость сливают с осадка и остаток брома добавляют к жидкости, которую затем снова объединяют с осадком. После этого $Na_3H_2JO_6$ отсасывают на стеклянном пористом фильтре, промывают 4 раза 25 *мл* воды и затем высушивают на воздухе. Выход около 170 *г* (93%).

$NaJO_4$

$$\underset{293,90}{Na_3H_2JO_6}+\underset{126,00}{2HNO_3}=\underset{213,90}{NaJO_4}+\underset{169,98}{2NaNO_3}+\underset{36,00}{2H_2O}$$

100 *г* $Na_3H_2JO_6$ обрабатывают 200 *мл* воды и 55 *мл* концентрированной HNO_3 (т. е. количеством, взятым в 20%-ном избытке). Жидкость (если она непрозрачна) фильтруют через стеклянный фильтр. Фильтрат упаривают до начала кристаллизации, затем охлаждают до 20°; выделившийся осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают при 110°. Выход достигает приблизительно 61 *г* (84%). Периодат, содержащийся еще в растворе, можно получить путем осаждения действием KNO_3 в виде трудно растворимого KJO_4 (около 11 *г*).

Свойства. Белые кристаллы. *D* 3,865.

Литература. I и II. Guichard M., Bull. Soc. chim. France, [4] 5, 724 (1909); Willard H. H., in Inorganic syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 168; Hill A. E., J. Am. Chem. Soc., 50, 2678 (1928); Müller E., Jakob W., Z. anorg. Chem., 82, 308 (1913).

III. Lange J., Paris R. R., J. Pharm. Chim., 21, 403 (1935); Inorganic syntheses, vol. II, New York—London, 1946, p. 212.

ПЕРИОДАТ КАЛИЯ

KJO_4

Метод получения KJO_4 совершенно аналогичен описанному выше методу получения периодата натрия. Иод, переводят действием $KClO_3$ в KJO_3 и затем окисляют KJO_3 хлором.

Полученный из 100 *г* иода и 135 *г* $KClO_3$ раствор KJO_3 (или раствор 168,6 *г* KJO_3) обрабатывают 195 *г* чистого KOH (или соответственно большим количеством водного раствора KOH), а также хлором, вводимым по описанному выше способу. Образующийся в щелочном растворе $K_4J_2O_9$ остается в растворе; лишь после того, как раствор становится нейтральным или слабокислым (что можно в необходимых случаях еще ускорить путем добавления некоторого количества кислоты), выпадает совершенно нерастворимый осадок KJO_4. Выход почти количественный (около 178 *г*).

Свойства. Белые кристаллы. *D* 3,618. Растворимость при 13°: 0,66 *г* в 100 *мл* воды.

Литература. Hill A. E., J. Am. Chem. Soc., 50, 2678 (1928); Inorganic syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 171.

ПЕРИОДАТ БАРИЯ

$Ba_3H_4(JO_6)_2$

I.
$$\underset{587,76}{2Na_3H_2JO_6}+\underset{784,08}{3Ba(NO_3)_2}=$$
$$=\underset{861,90}{Ba_3H_4(JO_6)_2}+\underset{509,94}{6NaNO_3}$$

Полученный из 100 *г* иода в соответствии с методом синтеза периодата натрия $Na_3H_2JO_6$

в количестве около 225 *г* нагревают до кипения в 1 *л* воды с добавкой 10 *мл* концентрированной HNO_3 и смешивают с горячим водным раствором 325 *г* $Ba(NO_3)_2$. При энергичном помешивании смесь кипятят в течение 1,5—2 час., затем нейтрализуют гидроокисью бария и оставляют для охлаждения. Выкристаллизовавшийся периодат бария много раз промывают горячей водой и жидкость декантируют. В заключение кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Выход почти количественный (около 330 *г*). II. Исходя из KJO_4 синтез можно осуществить в соответствии с уравнением

$$\underset{460,02}{2KJO_4} + \underset{784,08}{3Ba(NO_3)_2} + \underset{224,40}{4KOH} = \underset{861,90}{Ba_3H_4(JO_6)_2} + \underset{606,60}{6KNO_3}$$

по методу, который вполне аналогичен описанному выше. Однако при получении этого препарата из 100 *г* иода (или соответственно из 181,2 *г* KJO_4) перед добавлением $Ba(NO_3)_2$ следует еще добавить 88,4 *г* KOH.

Свойства. Мол. вес. 861,9 *г*. Белые кристаллы.

Литература. Willard H. H., in Inorganic syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 171.

ПЕРХЛОРАТ ДИПИРИДИНИОДА (I)

$[J(C_5H_5N)_2]ClO_4$

Перхлорат дипиридиниода (I) получают в пиридиновом растворе в соответствии с уравнениями

$$AgClO_4 + 2C_5H_5N = [Ag(C_5H_5N)_2]ClO_4,$$
$$[Ag(C_5H_5N)_2]ClO_4 + 2J = AgJ + [J(C_5H_5N)_2]ClO_4.$$

Таким же путем можно получить нитрат дипиридиниода (I) $[J(C_5H_5N)_2]NO_3$, а также перхлорат пиридиниода (I) и нитрат пиридиниода (I):

$$[J(C_5H_5N)]ClO_4 \text{ и } [J(C_5H_5N)]NO_3,$$

содержащие в качестве адденда только один моль пиридина.

Свойства. Бесцветные, сравнительно устойчивые на воздухе соли.

Литература. Carlsohn H., Über eine neue Klasse von Verbindungen des positiv einwertigen Jods, Habilitationsschrift, Leipzig, 1932; Carlsohn H., герм. пат. 692324 (1940).

СУЛЬФАТ ИОДА (III)

$J_2(SO_4)_3$

Среди соединений с положительно заряженным трехвалентным иодом известны соли основного и нейтрального характера. Нейтральные бесцветные соли очень чувствительны к действию влаги, окрашенные же в желтый цвет соединения, имеющие основной характер и содержащие одновалентный радикал JO—сравнительно устойчивы.

$$\underset{399,88}{(JO)_2SO_4 \cdot H_2O} + \underset{240,18}{3SO_3} = \underset{542,00}{J_2(SO_4)_3} + \underset{98,06}{H_2SO_4}$$

40—50 *г* SO_3 перегоняют в содержащую 10 *г* $(JO)_2SO_4 \cdot H_2O$ (см. ниже) трубку для запаивания диаметром 2 *см* и длиной 50 *см*. Трубку запаивают и нагревают в парафиновой бане до тех пор, пока темножелтый $(JO)_2SO_4 \cdot H_2O$ не превратится в однородную желтую кристаллическую массу. Для этого трубку необходимо нагревать в течение около 140 час. при 100—120°. В трубке, вынутой из парафиновой бани, пока она еще горячая и избыток SO_3 находится в жидком состоянии, можно легко заметить кристаллы. После охлаждения массу освобождают от SO_3 на глиняной тарелочке в эксикаторе над серной кислотой. Светложелтые кристаллы $J_2(SO_4)_3$ чрезвычайно гигроскопичны и на влажном воздухе мгновенно окрашиваются в черный цвет (выделение иода).

Литература. Fichter F., Kappeler H., Z. anorg. Chem., **91**, 134 (1915).

ПЕРХЛОРАТ ИОДА (III)

$J(ClO_4)_3$

$$\underset{253,82}{2J} + \underset{602,70}{6HClO_4} + \underset{144,00}{3O_3} = \underset{850,52}{2J(ClO_4)_3} + \underset{54,00}{3H_2O} + \underset{96,00}{3O_2}$$

4 *г* иода и 15 *г* безводной $HClO_4$ предварительно охлаждают отдельно друг от друга в смеси льда с поваренной солью, а затем смешивают. После этого при непрерывном охлаждении до 0° пропускают ток кислорода, содержащий около 8% озона. Газ должен быть совершенно сухим, а реакционный сосуд—тщательно защищенным от доступа влаги (при обращении с $HClO_4$ необходимо соблюдать осторожность; поблизости не должно быть органических веществ!). Когда раствор приобретает зеленый цвет и становится прозрачным, обработку озоном прекращают и реакционный сосуд в течение получаса охлаждают смесью льда с поваренной солью. Выделившиеся зелено-желтые кристаллы отсасывают в фильтрующем тигле, защищенном от влаги присоединенной к нему сверху трубочкой с хлористым кальцием, и промывают небольшим количеством холодной $HClO_4$.

Свойства. $J(ClO_4)_3$ чрезвычайно чувствителен к действию влаги и уже при комнатной температуре претер-

певает внутреннее окисление. Поэтому его необходимо сохранять на холоду.

Литература. Fichter F., Kappeler H., Z. anorg. Chem., 91, 134 (1915).

ИОДАТ ИОДА (III)

$J(JO_3)_3$ или J_4O_9

I. $$4J + 9O_3 = J_4O_9 + 9O_2$$
$$507{,}64 \quad 432{,}00 \quad 651{,}64 \quad 288{,}00$$

Ток кислорода, содержащий около 8% озона, пропускают через U-образную трубку, в нижней части которой находится иод, доведенный нагреванием до испарения. Образующийся при реакции желтый J_4O_9 осаждается в присоединенной к U-образной трубке с иодом другой трубке, содержащей тщательно промытую и высушенную стеклянную вату. При этом синтезе следует тщательно избегать проникновения в установку влаги.

Видоизмененный метод, заключающийся в проведении реакции с реактивами, растворенными в хлороформе, описан Фихтером и Ронером.

II. $$\underset{703{,}64}{4HJO_3(+H_3PO_4)} =$$
$$= \underset{651{,}64}{J_4O_9} + \underset{36{,}00}{2H_2O} + \underset{16{,}00}{{}^1/_2O_2(+H_3PO_4)}$$

20 *мл* концентрированной фосфорной кислоты (D 1,7) обезвоживают нагреванием в большом платиновом тигле. После охлаждения к ней примешивают небольшими порциями 8 *г* истертой в порошок HJO_3 и осторожно нагревают смесь. Скоро начинает выделяться кислород, и приблизительно через 15 мин. появляются пары иода, окрашивающие продукт реакции в желтый цвет. Нагревание прекращают и тигель ставят для охлаждения в вакуум-эксикатор над серной кислотой. Постепенно образуется белая кашеобразная масса, которую смешивают с концентрированной серной кислотой (чтобы ее можно было отфильтровать). После того как выпадение осадка закончится, жидкость сливают и кристаллическую массу высушивают на глиняной тарелочке в вакуум-эксикаторе.

Необходимо следить за тем, чтобы при описанных операциях вещество не приходило в соприкосновение с влажным воздухом.

Свойства. В высшей степени гигроскопичное светложелтое твердое вещество; начиная от температуры 75° происходит разложение с образованием J_2O_5, иода и кислорода.

Литература. Bahl R. K., Partington J. R., J. Chem. Soc. (London), 1935, 1258; Beger M., Chem. Ztg., 33, 1231 (1909); Fichter F., Rohner F., Ber. dtsch. chem. Ges., 42, 4093 (1909).

ОКСИСУЛЬФАТ ИОДА

$(JO)_2SO_4 \cdot H_2O$

I. $$\underset{351{,}82}{2HJO_3} + \underset{98{,}06}{H_2SO_4} = \underset{399{,}88}{(JO)_2SO_4 \cdot H_2O} + \underset{32{,}00}{O_2} + \underset{18{,}00}{H_2O}$$

В платиновой чашке нагревают при помешивании 6 *г* HJO_3 с 20 *г* концентрированной H_2SO_4 таким образом, чтобы в течение нескольких минут выделился кислород и смесь приняла желто-бурую окраску. Дальнейшее нагревание проводят на меньшем пламени до выделения фиолетовых паров иода. Сейчас же после их появления нагревание прекращают, продукт реакции охлаждают и сохраняют в течение 5—6 суток над концентрированной серной кислотой в эксикаторе. Затем с желтой кристаллической корки сливают жидкость, кристаллы истирают в порошок, промывают небольшим количеством слитой жидкости, отсасывают на стеклянном фильтре и высушивают на глиняной тарелочке над серной кислотой в вакуум-эксикаторе. Выход 5 *г*.

II. $$\underset{253{,}82}{2J} + \underset{98{,}06}{H_2SO_4} + \underset{144{,}00}{3O_3} = \underset{399{,}88}{(JO)_2SO_4 \cdot H_2O} + \underset{96{,}00}{3O_2}$$

Иод растворяют в H_2SO_4 и через раствор пропускают кислород, содержащий озон. В результате выпадает мелкий желтый кристаллический порошок, который обрабатывают, как указано в методе I.

Свойства. Желтый гигроскопичный порошок, едва растворимый в холодной воде. При гидролизе образуется иод, KJO_3 и H_2SO_4.

По Кретьену полученное соединение можно изобразить формулой $(JO)_2SO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$, но согласно новой работе Бала и Партингтона ему соответствует формула $(JO)_2SO_4 \cdot H_2O$. Более того, Бал и Партингтон рассматривают продукт взаимодействия H_2SO_4 с HJO_3 как смесь $(JO)_2SO_4 \cdot H_2O$ с $(J_2O_4) \cdot H_2SO_4$. Однако при обработке небольшим количеством воды оба соединения в конечном счете превращаются в J_2O_4, так как образующаяся при гидролизе HJO_3 в результате взаимодействия с $(JO)_2SO_4 \cdot H_2O$ переходит в J_2O_4.

Литература. Chrétien P., C. R., 123, 814 (1896); Bahl R. K., Partington J. R., J. Chem. Soc. (London), 1935, 1258; Muir M. M. P., ibid., 95, 656 (1909); Beger M., Chem. Ztg., 33, 1232 (1909).

ОКСИОДАТ ИОДА (III)

$JO \cdot JO_3$ или J_2O_4

$$\underset{703{,}64}{4HJO_3} = \underset{635{,}64}{2J_2O_4} + \underset{32{,}00}{O_2} + \underset{36{,}00}{2H_2O}$$

Процесс проходит через промежуточные реакции:

$$2HJO_3 + H_2SO_4 = (JO)_2SO_4 \cdot H_2O + O_2 + H_2O,$$
$$(JO)_2SO_4 \cdot H_2O + 2HJO_2 = 2J_2O_4 + H_2SO_4 + H_2O.$$

причем HJO_3, указанная в левой части второго промежуточного уравнения реакции, образуется вследствие частичного гидролиза $(JO)_2SO_4 \cdot H_2O$.

От полученного из HJO_3 и H_2SO_4 соединения $(JO)_2SO_4 \cdot H_2O$ отбирают пробу и эту часть подвергают испытанию. При встряхивании пробы с небольшим количеством воды не должно происходить выделения иода (в крайнем случае может происходить лишь совершенно незначительное выделение его). Если проба показывает, что иод при этом все же выделяется, вещество необходимо еще дольше оставить в эксикаторе. После того как проба даст благоприятные результаты, весь продукт реакции быстро промывают в воронке с фильтрующей стеклянной пористой пластинкой небольшими количествами воды (каждый раз с отсасыванием последней) столько раз, сколько окажется необходимым для того, чтобы промывные воды не содержали примеси сульфата. После этого осадок промывают небольшими количествами абсолютного спирта, затем абсолютным эфиром, и вещество высушивают на глиняной тарелочке при комнатной температуре в эксикаторе над окисью кальция.

Свойства. Мол. вес. 317,84. Лимонно-желтые кристаллы, не отличающиеся гигроскопичностью и почти нерастворимые в воде. Продуктами гидролиза являются иод и HJO_3. При 130° J_2O_4 разлагается с образованием J_2O_5 и иода. D 4,2.

Литература. Bahl R. K., Partington J. R., J. Chem. Soc. (London), **1935**, 1258; Muir M. M. P., J. Chem. Soc. (London), **95**, 656 (1909); Kappeler H., Ber. dtsch. chem. Ges., **44**, 3496 (1911).

РАЗДЕЛ 6

КИСЛОРОД, ОЗОН

П. ШЕНК

КИСЛОРОД

O_2

С тех пор как кислород стал поступать в продажу в стальных баллонах и появилась возможность после соответствующей очистки путем промывания растворами перманганата калия, едкого кали и концентрированной серной кислотой применять его для большинства лабораторных целей, интерес представляют только два метода получения особенно чистого газа, а именно метод получения кислорода путем электролиза и метод получения его из перекиси водорода.

1. ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ПУТЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Из многочисленных приборов для электролитического получения кислорода особенно оправдал себя описываемый ниже прибор с электродами из чистого никеля и чистым 30%-ным раствором KOH в качестве электролита. Этот прибор изображен на рис. 139. Он состоит из стеклянного цилиндра *1* высотой около 50 *см* и диаметром около 12 *см*, на две трети заполненного 30%-ным раствором KOH. Катод *2* представляет собой цилиндр из листового никеля, подвешенный на трех тонких никелевых проволоках; последние прикреплены к парафинированной крышке *3* из твердого дерева, закрывающей цилиндр (цилиндр из листового никеля можно заменить спиралью из никелевой проволоки диаметром 2 *мм*). Анод *4* находится внутри стеклянного колокола *5*, соединенного с нижней частью трубки *6* (диаметром около 20 *мм*). Эта трубка вставлена в деревянную крышку, которую для этой цели разрезают и затем снова скрепляют двумя жестяными кружками. Небольшое количество пицеина в отверстии, через которое проходит трубка, достаточно прочно удерживает последнюю. Анод (спираль или цилиндр) подвешен на никелевой проволоке, закрепленной на верхнем конце в сужении *7* замазкой. Для этой цели на никелевую проволоку наносят каплю белого сургуча и продвигают эту каплю к предварительно нагретому соответствующему месту (сужению). Затем на сургуч сверху накладывают пробковый кружок и после этого окончательно уплотняют это место пицеином. В шарообразное расширение боковой трубки помещают немного стеклянной ваты, задерживающей брызги щелочи. За шарообразным расширением присоединена трубка *8* с палладированным асбестом (получение см. в разделе «Платиновые металлы», стр. 724), вставленная в небольшую электрическую печь. Эта печь изготовлена из фарфоровой или из алюминиевой трубки, обернутой слоем асбестовой бумаги и обвитой затем подходящей нагревательной проволокой. Она должна при полном напряжении сети нагреваться до температуры около 350°, но во всяком случае не выше 400°. Печь и присоединенную к ней промывную склянку *9* со змеевиком, наполненную концентрированной серной кислотой, целесообразно прикрепить к стеклянному цилиндру при помощи хомутиков из толстого алюминиевого листа. Этот прибор имеет особое преимущество перед другими в тех случаях, когда нужен равномерный ток очень чистого кислорода.

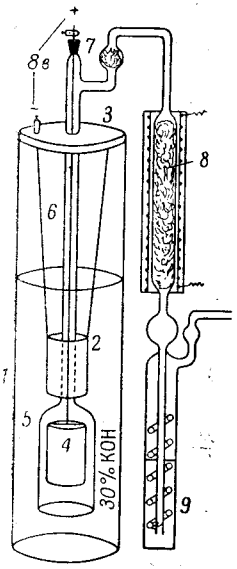


Рис. 139. Электролитическое получение кислорода или водорода.

Если необходимо точно учесть количество образовавшегося и израсходованного при той или иной реакции кислорода, последовательно с первым электролизером включают еще второй точно такой же электролизер и улавливают в соответствующие газовые бюретки обра-

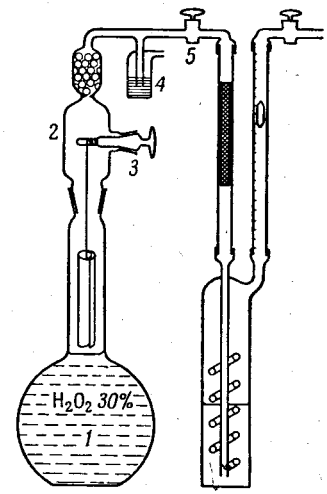
зующийся в нем кислород; таким образом, вторым электролизером пользуются в качестве вольтаметра. Включив под колоколом еще второй вспомогательный электрод, присоединенный через сопротивление параллельно катоду, можно получать смеси с любым содержанием водорода. Трубку с палладированным асбестом в этом случае, разумеется, нужно снять. При соответствующем выборе сопротивления можно, таким образом, легко получать по желанию любые смеси кислорода с водородом. Вспомогательный электрод вводят в колокол снизу при помощи изолирующей его U-образно изогнутой стеклянной трубки.

При нагрузке 5 *а* прибор указанных размеров дает в 1 час около 1 *л* кислорода. При продолжительном приложении большей нагрузки электролит под колоколом скоро начинает истощаться в отношении КОН, что приводит к сильной коррозии анода. Если электролит потемнеет, то его необходимо перемешать, что легко осуществить, подняв его уровень в колоколе. Необходимо следить за тем, чтобы во время работы не были перепутаны полюсы! В противном случае неизбежные взрывы гремучего газа могут иметь чрезвычайно тяжелые последствия в связи с высокой концентрацией КОН. Поэтому при первом включении электролизера необходимо обязательно очень внимательно проверить правильность включения полюсов.

Другие конструкции электролизеров, обеспечивающих получение очень чистого кислорода, описаны Панетом и Брауером.

II. ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Для непрерывного получения значительных количеств очень чистого кислорода Вартенберг описал прибор весьма рациональной конструкции. В полулитровую мерную колбу *1* (рис. 140) вставляют пришлифованную насадку *2*, смазанную обыкновенной смазкой, применяемой для кранов. В эту насадку вставлен небольшой стеклянный ворот *3*, к которому на тонкой платиновой проволоке подвешена тонкая скрученная спиралью никелевая пластинка. Никелевую пластинку (6×7 *см*) платинируют (как это делают с электродами сосуда, применяемого для измерения электропроводности) и прокаливают при темнокрасном калении в токе водорода, пока она не станет светло-серой. Перед первым применением прибора ее сначала обрабатывают в течение некоторого времени 30%-ной H_2O_2. При этом рыхлые частички платины отрываются и их удаляют. В противном случае они могли бы стать причиной длительно продолжающегося разложения и преждевременного истощения раствора в отношении H_2O_2. В пришлифованную насадку кладут несколько стеклянных шариков, задерживающих наиболее крупные брызги жидкости. Далее, к прибору присоединен маленький ртутный клапан *4*, создающий избыточное



Р и с. 140. Получение кислорода из перекиси водорода.

давление. За краном *5* в нисходящей трубке помещена еще платинированная медная проволочная сетка длиной 6 *см*, служащая для разложения последних следов захваченной перекиси водорода. К промывной склянке со змеевиком, содержащей концентрированную серную кислоту, присоединяют еще небольшой ротаметр*. При длительной работе прибор несколько разогревается, а поэтому его помещают в сосуд большего объема с холодной водой. Вскоре после начала работы прибора кислород вытесняет растворенные в жидкости газы и из прибора начинает поступать очень чистый, совершенно не содержащий примеси H_2O_2 газ. Прибор наполняют техническим пергидролем. Последний имеет преимущество перед совершенно чистой H_2O_2, заключающееся в том, что после извлечения никелевой пластинки из жидкости пергидроль выделяет меньшее количество кислорода. Необходимой скорости выделения кислорода достигают, вынимая из жидкости или погружая в нее более или менее глубоко никелевую пластинку при помощи упомянутого выше стеклянного ворота. Выделение газа прекращается лишь после того, как концен-

* Фирма-поставщик «Rota-Aachen (Dr. Hennig K. G.), Werk Wehr», Баден.

трация H_2O_2 в растворе понизится приблизительно до 1,5%. Из 500 *мл* 30%-ной H_2O_2 можно получить около 45 *л* кислорода.

Свойства. Мол. вес 32,000. Бесцветный газ, без запаха. В конденсированном виде представляет собой голубоватую жидкость.

Т. пл.—218,4°; т. кип.—183,0°. Критическая температура—118,8°, критическое давление 49,7 *am*. D^{-183} 1,134. Вес 1 *л* при 0° и 760 *мм* рт. ст. 1,429.

Литература. Klemenc A., Behandlung und Reindarstellung der Gase, 2 Aufl., Wien, 1948; v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., 238, 297 (1938); Paneth F., Peters R., Z. phys. Chem., **134**, 365 (1928); Brauer G., Z. anorg. Chem., 255, 105 (1947).

ОЗОН

O_3

Для получения озона до настоящего времени наиболее подходящим прибором является озонатор, принцип устройства которого был

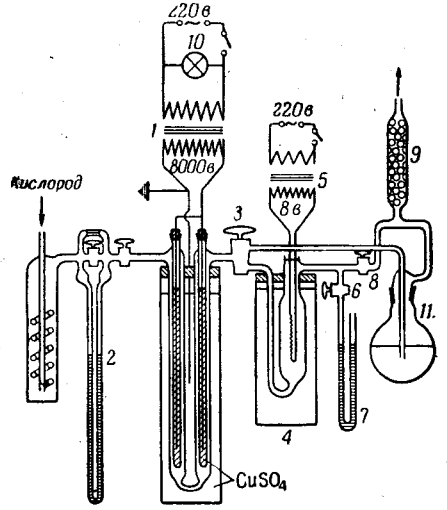


Рис. 141. Получение озона (озонатор).

описан Сименсом и Бертело (рис. 141). Лучше всего четыре или шесть последовательно включенных озонаторных трубок погрузить в один стеклянный цилиндр, наполненный разбавленным раствором медного купороса (служит внешним электродом). Стеклянный цилиндр имеет высоту около 30—40 *см*. Отдельные озонаторные трубки изготовлены из тонкостенного по возможности однородного тюрингского стекла (автор настоящего раздела в ряде случаев наблюдал, что эффективность озонаторных трубок, изготовленных из иенского стекла, бывает различной, а эффективность трубок, изготовленных из тюрингского стекла, всегда одинакова). Внутренняя трубка диаметром около 10—12 *мм* припаяна концентрически к внешней трубке. Три небольших шарика, припаянных к внутренней трубке, удерживают ее в правильном положении. Следует избегать способа укрепления трубки в правильном положении путем выдувания на соответствующих местах шариков. Вследствие уменьшения таким путем расстояния между внутренним и внешним электродами и в связи с обусловленной этим уменьшением очень высокой плотностью электрического поля именно в таких местах и происходят пробои, которые приводят к повреждению трубки. Расстояние между обеими трубками, а следовательно, и толщина слоя воздуха между ними достигают приблизительно 1 *мм*. Отдельные трубки спаяны друг с другом попарно у нижнего конца, а каждые две пары трубок спаяны на верхнем конце так, что ток кислорода поступает в первую озонаторную трубку сверху и выходит из последней трубки тоже сверху. Внутренние трубки наполнены разбавленным раствором медного купороса до несколько более высокого уровня, чем уровень его в цилиндре. Тонкие медные проволочки подводят ток. Пробки предотвращают испарение раствора. Отдельные медные проволоки связаны друг с другом и присоединены к одному полюсу небольшого трансформатора *1* (так называемого измерительного трансформатора), который дает во вторичном контуре ток напряжением около 8000 *в*. Другой полюс заземлен и соединен с внешней обкладкой, а стало быть, и с раствором в цилиндре при помощи погруженной в раствор проволоки. Если имеется возможность вместо обычного переменного тока 50 *гц* пользоваться током 500 *гц*, то нужно применять этот последний, потому что концентрация озона в этом случае будет выше. Необходимый для получения озона кислород подают из стального баллона, высушивают концентрированной серной кислотой и измеряют количество реометром *2* (рис. 141). Если существенное значение имеет отсутствие в кислороде, содержащем озон, окислов азота, то надо применять кислород, получаемый электролизом.

Необходимое для многих работ определение концентрации озона можно осуществить путем пропускания газа в раствор KJ, в котором в виде осадка на дне сосуда находится небольшое количество борной кислоты. В этом растворе концентрацию озона определяют методом титрования по уравнению

$$O_3+2KJ+H_2O=J_2+2KOH.$$

Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата.

Значительно быстрее и с достаточной точностью для большинства целей концентрацию озона можно опре-

делять, пользуясь наблюдаемым при разложении озона увеличением объема газа, согласно уравнению

$$2\,O_3 = 3\,O_2.$$

На рис. 141 схематически показана соответствующая установка.

Двухходовой кран *3* дает возможность направлять газ либо в сосуд для анализа, либо в реактор. Этот кран смазывают фосфорным ангидридом, который превращается в HPO_3. Чтобы фосфорный ангидрид слишком скоро не расплылся и не начал пропускать газ, кран смазывают дополнительно по верхнему и нижнему краю обычной смазкой. Вполне пригодны и краны, закрывающиеся снизу. Все прочие краны можно смазывать обыкновенной смазкой, применяемой для кранов. Сосуд *4* цилиндрической формы для анализа содержит внутри соединенную с обоими вплавленными проводами тонкую закрученную спиралью платиновую проволоку, которую можно нагревать до накала от сети при помощи небольшого трансформатора *5*. Краном *6* сосуд для анализа соединен с манометром *7*, наполненным серной кислотой. Через кран *8* установка соединена упоминаемой ниже трубкой *9* с вытяжным каналом. Сосуд для анализа погружен в водяную баню, которая должна быть достаточно большой, чтобы предотвратить существенные колебания температуры во время измерения (контроль производить при помощи термометра!). Ход процесса следующий. Прежде всего через всю установку пропускают кислород, затем поворачивают кран *3*, соединяющий ее с сосудом для анализа, и ставят озонатор под напряжение (при этом рекомендуется включать в первичный контур параллельно трансформатору красную контрольную лампочку *10*). Затем устанавливают скорость газового тока по реометру *2* и в течение некоторого времени пропускают через установку газ. После этого поворачивают кран *3* для соединения с сосудом *11* и закрывают кран *8*, а после проверки установки манометра на нуль закрывают также и кран *6*. Затем на несколько минут включают ток для нагревания платиновой проволочки, после чего, выключив нагревательный ток, открывают кран *6*. После прекращения колебаний мениска манометра производят отсчет. Для контроля, чтобы удостовериться в том, что весь озон разложился, нагревание повторяют снова. Содержание озона в газе можно установить на основании увеличения объема, соответствующего приведенному выше уравнению, или по повышению давления. Манометр можно градуировать непосредственно эмпирически в процентах озона. Надежность результатов можно проверить иодометрическим методом. Выделяющийся из реакционного сосуда озон пропускают через наполненную осколками стекла трубку *9* в вытяжной канал. Осколки стекла смачивают концентрированным раствором KOH. Вследствие этого озон в достаточной степени разлагается.

Такая установка гораздо целесообразнее, чем часто применяемые нагретые трубки, в которых пары растворителя, поступающие из реактора, иногда воспламеняются и в смеси с чистым кислородом вызывают сильные взрывы.

Лучше всего всю установку заключить в вытяжной шкаф, причем трансформаторы и собственно озонатор следует поставить отдельно в закрытых ящиках. Во всяком случае электрические части должны быть защищены от доступа озона, а также от возможного соприкосновения с ним.

В описанном приборе можно получить 10—12%-ные концентрации озона, особенно при работе на переменном токе с частотой 500 *гц*. Охлаждением озонатора можно достичь еще больших концентраций, однако вообще это обстоятельство нельзя использовать вследствие связанных с таким охлаждением усложнений конструкции установки.

Свойства. Бесцветный (в толстых слоях синий) газ с неприятным характерным запахом. Очень вреден для здоровья, особенно в высоких концентрациях. В жидком состоянии окрашен в темносиний цвет.

Т. кип. —112,3°; т. пл. —251°. Критическая температура —5°. D^{-183} 1,78.

Озон легко присоединяется по месту двойных связей к молекулам органических соединений с образованием озонидов. Резина совершенно разрушается озоном в течение нескольких минут.

РАЗДЕЛ 7

СЕРА, СЕЛЕН, ТЕЛЛУР

Ф. ФЕГЕР

СЕРА

S

СЕРА НАИВЫСШЕЙ ЧИСТОТЫ

Продажную серу можно подвергнуть дополнительной очистке путем многократной перекристаллизации из сероуглерода.

При комнатной температуре 31,5 *г* серы растворяют в 70 *г* сероуглерода («чистого для анализа»). Раствор отфильтровывают и дают ему в течение некоторого времени постоять на льду в закрытой конической колбе. Выделившуюся серу отфильтровывают и перекристаллизовывают еще несколько раз подобным же образом. Затем ее хорошо отжимают между листами фильтровальной бумаги от захваченного ею растворителя, измельчают в тонкий порошок и высушивают в течение нескольких часов при 90—100°. Очищенный таким образом продукт окрашен в интенсивный светложелтый цвет и очень слабо пахнет сероуглеродом.

По Бэкону и Фанелли, очищенный указанным образом продукт, так же как и все «химически чистые» сорта серы, имеющиеся в продаже, содержит, однако, еще заметные количества органических веществ (главным образом жидких углеводородов), H_2S, H_2S_x и адсорбированных газов. Удаление этих упорно удерживаемых серой примесей удается только по следующему методу.

В однолитровой короткогорлой колбе из стекла дюран расплавляют на голом пламени 1 *кг* серы. При этом колбу покрывают опрокинутой фриттой (фильтром с пористой стеклянной пластинкой). Температуру медленно повышают до тех пор, пока масса не начнет пениться. Когда выделение газа прекратится, массу нагревают до кипения, добавляют 5 *г* чистой MgO и кипятят в продолжение 3—4 час. Затем продукт оставляют стоять на ночь при 125°. В течение этого времени на дне колбы выпадает черный осадок, который затем вместе с MgO быстро отфильтровывают через слой ваты из стекла дюран. Прозрачный фильтрат обрабатывают подобным же образом еще четыре раза, каждый раз добавляя 1% MgO. Затем его кипятят в течение 25—30 час. и сливают через стеклянную вату. После обработки в общей сложности в течение 100—120 час. жидкости дают очень медленно охладиться. Прогрессирующую степень очистки можно подвергать контролю соответствующим испытанием конденсата, собравшегося в фритте, при помощи описанной ниже пробы. Свежеочищенный продукт совершенно не содержит газов. При многодневном стоянии на воздухе он частично теряет это свое свойство, однако путем многократного плавления и кристаллизации при 1 *мм* рт. ст. его снова можно очистить от примеси газов.

Для испытания на чистоту 3 *г* серы медленно нагревают в тугоплавкой пробирке длиной 95 *мм* и диаметром 10 *мм* до кипения (при этом в особенности в области образования расплава, отличающегося высокой вязкостью, нагревание не следует проводить чересчур быстро); жидкую серу кипятят в течение 2—3 мин., дают ей охладиться и затвердеть. Внизу на стенках пробирки, в той части, которая находилась в соприкосновении с пламенем, не должно появляться черных пятен. При помощи этой пробы явственно обнаруживается присутствие примесей в количествах, меньших чем 10^{-4}%. Перед испытанием пробирку необходимо предварительно прополоскать горячей хромовой смесью, а испытуемую пробу защитить от доступа пыли.

Свойства. Сера наивысшей чистоты, окрашена в светложелтый цвет и совершенно не имеет запаха; расплав очень склонен к переохлаждению; при сжигании или перегонке не остается никакого остатка.

Литература. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV, 1, S. 142; Walton J. H., Whitford E. L., J. Am. Chem. Soc., 45, 601 (1923); Bacon R. F., Fanelli R., Ind. Eng. Chem., 34, 1043 (1942).

ПЛАСТИЧЕСКАЯ СЕРА

Пластическая сера образуется при быстром охлаждении расплавленной серы.

Чистую серу нагревают в атмосфере азота до 250—350°. Затем ее в расплавленном виде тонкой струей выливают в цилиндрический сосуд (высотой, по меньшей мере, 60 *см*), к которому непосредственно над дном и у верхнего края присоединены две трубочки: одна для введения ледяной воды, а другая для ее отвода. В нижней части собираются нити пластической серы, а образующиеся на поверхности воды кристаллы серного цвета все время захватываются и уносятся водой.

Свойства. Желтая пластичная вязко-эластичная аморфная масса. Нити можно вытянуть до длины, во много раз превышающей их первоначальную длину; при этом происходит частичная их кристаллизация. После повторного растягивания эластичность утрачивается. Более подробные исследования см. у Сакурада и Эрбринга [K. Sakurada, H. Erbring, Koll. Z., 72, 129 (1935)]. Пластичная сера нерастворима в воде; частично растворима в сероуглероде.

Литература. Meyer K. H., Go Y., Helv. chim. Acta, 17, 1081 (1934); Houwink R., Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, Dresden—Leipzig, 1938, S. 353.

КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР СЕРЫ

I. Очень устойчивый монодисперсный золь серы можно получить, сливая вместе подкисленные растворы Na_2S и Na_2SO_3 определенной концентрации с последующей пептизацией.

Отдельно растворяют 7,2 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ («чистого для анализа») и 6,4 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ («чистого для анализа»)—каждую соль в 50 *мл* дестиллированной воды. К раствору Na_2S добавляют пипеткой 1,5 *мл* заранее приготовленного раствора Na_2SO_3. Полученный таким образом раствор Na_2S, содержащий Na_2SO_3, обрабатывают по каплям при непрерывном помешивании смесью 10 *мл* дестиллированной воды и 2,7 *г* концентрированной H_2SO_4 точно до того момента, когда в растворе уже перестанет появляться помутнение (около 8 *мл*). Затем к раствору Na_2SO_3 добавляют 5,5 *г* концентрированной H_2SO_4 и после этого приливают при непрерывном помешивании раствор Na_2S. Смесь оставляют стоять на 1 час в конической колбе, покрытой часовым стеклом. После этого смесь фильтруют через складчатый фильтр, промывают осадок с внешней стороны фильтра водой, взятой в количестве около 100 *мл*, и пептизируют его на фильтре 300 *мл* дестиллированной воды. 5—10 *мл* стекающего желтовато-белого коллоидного раствора серы вливают в 300 *мл* дестиллированной воды. При этом образуется красивый опалесцирующий с красноватым оттенком золь серы. Через 24 часа отфильтровывают образующийся иногда небольшой осадок; после этого золь остается устойчивым в течение многих недель.

II. Высококонцентрированные золи серы можно получить путем пептизации мелкораздробленных осадков серы в присутствии защитного коллоида.

Находящийся на складчатом фильтре осадок серы, полученный по методу I, обрабатывают после его промывания таким количеством 10%-ного раствора агар-агара и разбавленного раствора едкого натра, чтобы образовавшийся золь содержал 0,6% агар-агара и 0,4% NaOH, считая на вес сухой серы. После этого жидкость сливают с нерастворившегося осадка. Полученный в результате такой обработки золь весьма устойчив.

Литература. I. Janek A., Koll. Z., 64, 31 (1933).

II. Англ. пат. 411241 (1934) I. G. Farbenindustrie.

СЕРОВОДОРОД (СЕРНИСТЫЙ ВОДОРОД)

H_2S

Получаемый в лаборатории из FeS и разбавленной соляной кислоты сероводородный газ обыкновенно содержит в виде примеси хлористый водород, увлеченный его струей, и, кроме того, водород, CO_2, AsH_3, азот и кислород. Содержащийся в нем HCl можно легко удалить путем промывания газа дестиллированной водой. Для очистки от AsH_3 Якобсен рекомендует газ, предварительно высушенный хлористым кальцием, пропускать через U-образную трубку, заполненную сухим иодом и стеклянной ватой. Мышьяк осаждается в этой трубке в виде AsJ_3; одновременно образующийся HJ отмывают после этого дестиллированной водой. Остающиеся газы—водород, азот и кислород—можно удалить после предварительного высушивания фосфорным ангидридом, конденсируя H_2S при помощи охлаждающей смеси с твердой двуокисью углерода.

Значительно более чистый газ можно получить путем разложения CaS (прецарат, спрессованный, по Отто, в кубики) разбавленной соляной кислотой наивысшей чистоты. Полученный газ пропускают через промывную склянку с дестиллированной водой, две промывные склянки с раствором KHS, U-образную трубку с хлористым кальцием и, наконец, через конденсационную ловушку, охлаждаемую холодильной смесью с твердой двуокисью углерода. Отгоняемый из ловушки H_2S содержит лишь незначительные количества CO_2.

Для получения очень чистого сероводорода, не содержащего воздуха и двуокиси углерода, пригоден следующий метод.

I. Нагревание концентрированного раствора $Mg(HS)_2$. Реакционным сосудом служит однолитровая круглодонная колба с резиновой пробкой, имеющей два отверстия. Через эти отверстия проходят капельная воронка (емкостью 250 *мл*) и газоотводная трубка. Из капельной воронки приливают сначала 250 *мл* насыщенного раствора $MgCl_2$, затем столько же воды и, наконец, равный объем насыщенного раствора NaHS. При незначительном нагревании колбы равномерным током выделяется H_2S, не содержащий CO_2. В начале работы через прибор пропускают обильную струю H_2S (в вытяжном шкафу) до вытеснения всего воздуха. Получаемый газ очень чист и после высушивания путем пропускания через трубку с фосфорным ангидридом и стеклянной ватой его можно применять для большинства лабораторных работ. Выход составляет около 80%, считая на введенный в реакцию гидросульфид.

II. $$\underset{2{,}02}{H_2} + \underset{32{,}06}{S} = \underset{34{,}08}{H_2S}$$

Особенно чистый H_2S можно получить синтетическим путем из элементов. Необходимая для этого установка изображена на рис. 142. В колбу *1* из тугоплавкого стекла вносят около 250 *г* тщательно очищенной серы (см. стр. 181). Припаянная в наклонном положении реакционная трубка *2* внутренним диаметром 2,5 *см* и длиной 150 *см* на протяжении 80 *см* заполнена кусочками пемзы величиной с горошину. Кусочки пемзы подвергают кипячению сначала с концентрированной соляной кислотой, разбавленной серной кислотой, и затем с водой до получения отрицательной реакции на Cl^- и SO_4^{2-}, после чего их прокаливают сначала в токе азота и, наконец, в токе водорода.

Эта часть трубки может быть нагрета в печи *3* до 600°. Середину верхнего конца трубки охлаждают при помощи обвитого вокруг нее свинцового змеевика. Выход из трубки закрывают плотным ватным тампоном и резиновой пробкой с отверстием. Через это отверстие трубка присоединена к сосудам, служащим для очистки и конденсации. Такими сосудами являются промывная склянка *4* с дестиллированной водой, промывные склянки *5* и *6* с дестиллированной водой и осколками стекла и промывная склянка *7*, наполненная ватой.

Вначале через установку пропускают тщательно высушенный азот до полного вытеснения всего воздуха. Затем пропускают водород

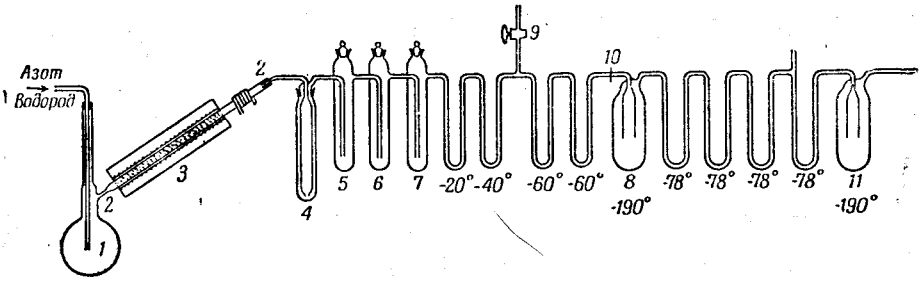


Рис. 142. Получение сероводорода.

со скоростью 8—9 *л/час*, одновременно нагревая печь *3*. Когда температура достигнет 600°, склянку *8* охлаждают жидким воздухом, а серу в сосуде *1* доводят до кипения. Происходит количественное присоединение водорода к сере с образованием H_2S. Приток тепла к колбе *1* необходимо отрегулировать таким образом, чтобы содержащаяся в боковой трубке сера полностью прореагировала и чтобы лишь через некоторое время на ватном тампоне образовался налет серного цвета. В склянке *8* осаждается рыхлый конденсат из длинных блестящих кристаллов H_2S. Эти кристаллы периодически подвергают кратковременному расплавлению, чтобы полностью использовать конденсационный объем и избежать закупорки подводящей и отводящей трубок. Когда склянка *8* окажется заполненной, открывают кран *9* и запаивают трубку в точке *10*. Затем продукт с целью очистки еще раз перегоняют в высоком вакууме из склянки *8* в склянку *11*, медленно нагревая склянку *8* и охлаждая склянку *11* жидким воздухом (охлаждающей жидкостью для находящихся посередине U-образных трубок служит смесь, содержащая сухой лед). Первые и последние погоны отбрасывают. В течение 18 час. получают около 130 *л* H_2S, содержание примесей в котором не превышает $0{,}1\%_{00}$.

Продукт сохраняют в конденсированном виде при низких температурах или в газометрах над насыщенным

раствором хлористого натрия. Для совершенно чистого и сухого газа в качестве затворной жидкости для газометров можно пользоваться также и ртутью.

Свойства. Бесцветный газ неприятного запаха, напоминающего запах тухлых яиц; очень ядовит! Является восстановителем многих веществ, вследствие чего для его высушивания нельзя применять концентрированную серную кислоту.

Т. пл. —83°; т. кип. —59°. Критическая температура 100,5°; критическое давление 89,0 *атм*. *D* 0,96; вес 1 *л* 1,5392 *г*. Растворимость при 760 *мм* рт. ст.: при 0° 4,67, при 20° 2,58, при 100° 0,81 объема H_2S в 1 объеме воды; более подробные данные см. d'Ans-Lax, Tabelle 332 632 A, 7, S. 970. Растворяется также и в спирте.

В кристаллическом H_2S атомы серы образуют кубическую гранецентрированную решетку. Вероятный тип кристаллов *C*1 или *C*2.

Литература. Jacobsen O., Ber. dtsch. chem. Ges., **20**, 1999 (1887); Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Leipzig, 1938, S. 180; Moser L., Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920, S. 68.

I. Grünert E., J. prakt. Chem., **122**, 1 (1929). II. Klemenc A., Bankowski O., Z. anorg. Chem., **208**, 348 (1932).

СЫРОЙ НАДСЕРОВОДОРОД

H_2S_x

$$Na_2S_x + 2HCl = H_2S_x + 2NaCl$$

Применяемый в качестве исходного материала водный раствор полисульфида натрия, имеющего приблизительный состав $Na_2S_{5,5}$, получают следующим образом. В двухлитровой круглодонной длинногорлой колбе на водяной бане в течение 3 час. нагревают при частом взбалтывании 500 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ с 250 *г* серного цвета. Сульфид плавится в своей кристаллизационной воде и растворяет большую часть серы; при этом он темнеет. Охлажденный темный красно-бурый расплав разбавляют 400 *мл* воды. Затем раствор быстро отсасывают от остатка серы и примесей, фильтрат разбавляют 130 *мл* воды и доводят его объем до 1 *л*. Хорошо закрытый и сохраняемый в темноте раствор устойчив в течение нескольких дней.

Для разложения полисульфида натрия кислотой пятилитровый цилиндр для фильтрования хорошо охлаждают снаружи смесью льда с поваренной солью и заполняют последовательно 2 *кг* тонко перемолотого льда и 2 *л* чистой концентрированной соляной кислоты (*D* 1,19). После охлаждения кислоты до температуры от —15 до —20° к ней начинают приливать раствор Na_2S_x. Раствор приливают по каплям из делительной воронки при энергичном помешивании в течение 1—1,5 час. Трубку воронки, из которой вытекает раствор, необходимо погрузить в жидкость по крайней мере на 2 *см*. Во время взаимодействия водный слой превращается в молочно-белую эмульсию серы, а образующийся H_2S_x оседает на дно в виде желтого масла. Скорость приливания следует регулировать таким образом, чтобы температура по возможности не превышала —10° и никоим образом не была выше —5°, иначе может произойти разложение H_2S_x с образованием H_2S. После добавления всего раствора Na_2S_x смеси дают в течение нескольких минут постоять при комнатной температуре и затем в делительной воронке (кран ее смазывают лишь очень слабо) от водного слоя отделяют H_2S_x. Жидкость спускают в коническую колбу, предварительно промытую горячей концентрированной соляной кислотой и дестиллированной водой и затем хорошо высушенную. Последние следы влаги удаляют при помощи небольшого количества фосфорного ангидрида, который через некоторое время отфильтровывают через стеклянную вату. Свежеполученный H_2S_x должен давать с чистым бензолом прозрачный раствор. Выход 160 *мл* масла (или 87%, считая на взятую в реакцию серу).

Продукт применяют для получения H_2S_2 и H_2S_3.

Синонимы. Полисульфид водорода, сырой полисульфил водорода или, кратко, сырое масло.

Свойства. Состав по анализу приблизительно соответствует формуле $H_2S_{5,5}$; вычисленный по этой формуле мол. вес 178,38.

Желтая жидкость (похожая на оливковое масло) с удушливым запахом, напоминающим запах камфоры и S_2Cl_2.

Определенной температуры плавления не имеет; при охлаждении жидким воздухом H_2S_x затвердевает с образованием стекловидной массы, которая снова размягчается при нагревании в значительном интервале температур. При нагревании происходит крекирование с образованием низших сероводородов (см. H_2S_2 и H_2S_3). *D* 1,69. Водой H_2S_x постепенно разлагается с выделением H_2S. Самопроизвольное разложение вызывают щелочи, иногда даже щелочи, содержащиеся в стекле. Поэтому все сосуды, с которыми этот продукт приходит в соприкосновение, должны быть «нейтрализованы» обработкой горячей концентрированной соляной кислотой или хлористоводородным газом. H_2S_x растворим в сероуглероде, бензоле (см. выше) и хлороформе.

Литература. Bloch I., Höhn F., Ber. dtsch. chem. Ges., **41**, 1961 (1908); Fehér F., Baudler M., Z. anorg. Chem., **258**, 147 (1949).

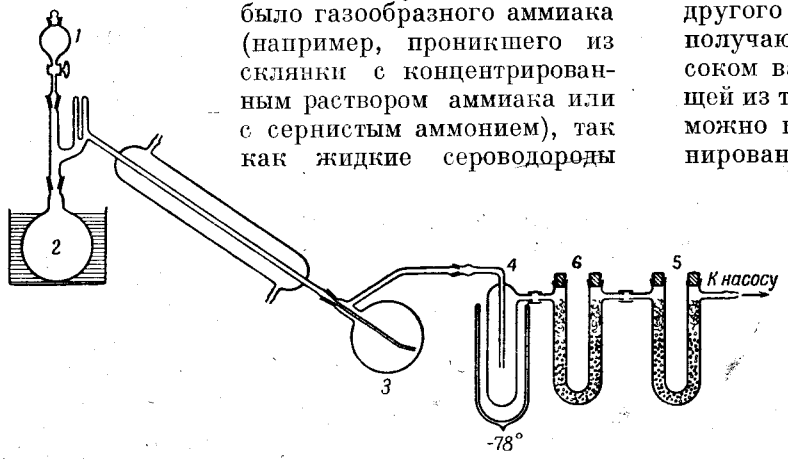
ДИСЕРОВОДОРОД И ТРИСЕРОВОДОРОД

H_2S_2, H_2S_3

Оба соединения H_2S_2 и H_2S_3 образуются при крекировании сырого надсероводорода:

$$H_2S_x = H_2S_2 + S_{x-2},$$
$$H_2S_x = H_2S_3 + S_{x-3}.$$

Для их получения применяют установку, изображенную на рис. 143, отдельные части которой перед соединением необходимо основательно обработать горячей чистой концентрированной соляной кислотой и дистиллированной водой, а затем тщательно высушить. Шлифы смазывают чистым парафином; кран же капельной воронки *1* можно смазывать лишь в очень незначительной степени. При сборке установки и при проведении процесса следует обращать внимание на то, чтобы в воздухе помещения не было газообразного аммиака (например, проникшего из склянки с концентрированным раствором аммиака или с сернистым аммонием), так как жидкие сероводороды



Р и с. 143. Получение дисероводорода и трисероводорода.

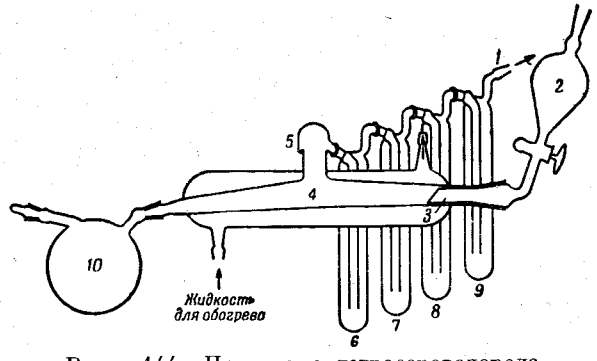
бурно разлагаются уже под влиянием следов щелочей с образованием H_2S и серы.

Выходы H_2S_2 и H_2S_3 увеличиваются, если крекированию подвергать лишь незначительные количества H_2S_x, а поэтому процесс необходимо проводить следующим образом. Прежде всего колбу *2* (емкостью 300 *мл*) нагревают в парафиновой бане до 110° и в то же время водоструйным насосом в установке создают вакуум до 12—15 *мм* рт. ст. Затем через воронку *1* вливают 15 *мл* H_2S_x (о получении его см. на стр. 184). Вскоре холодильник покрывается мелкими каплями; в приемник *3* при комнатной температуре перегоняется медленно и равномерно по каплям H_2S_3, а в ловушке *4*, охлаждаемой смесью, содержащей сухой лед, конденсируется H_2S_2. В течение 20 мин. температуру бани у колбы *2* повышают до 125°. Затем через воронку *1* прибавляют новую порцию —15 *мл* H_2S_x, которую так же, как и первую, медленно нагревают в течение 20 мин. до 125°. После окончания крекирования двух порций насос убирают и через трубочки *5* и *6*, заполненные соответственно хлористым кальцием и натронной известью, в установку медленно впускают воздух. Затем быстро разнимают пришлифованное соединение у колбы *2* и выливают из колбы *2* горячий еще жидкий остаток; остаток немедленно затвердевает. Затем снова соединяют шлиф и повторяют процесс крекирования следующих двух порций H_2S_x (по 15 *мл* каждая). Из 120 *мл* свежеполученного H_2S_x получают около 25 *мл* H_2S_3 и 15 *мл* H_2S_2. В стоявшем в течение длительного времени H_2S_x выход H_2S_2 повышается за счет выхода H_2S_3. Оба продукта можно считать почти чистыми, причем каждый из них содержит лишь небольшое количество другого из этих веществ. 100%-ный H_2S_2 получают путем последующей перегонки в высоком вакууме в кварцевой установке, состоящей из трех ловушек, а совершенно чистый H_2S_3 можно получить путем последующей фракционированной перегонки в установке для дистилляции в тонких слоях, изображенной на рис. 144 (см. ниже о получении H_2S_4). Установку очищают сероуглеродом или горячим раствором сернистого аммония.

Предложенная Блохом и Хёном установка с обратным отсасыванием остатка после крекирования не имеет преимущества, так как последний легко затвердевает в узких трубках и его трудно оттуда удалить.

Установка для непрерывного получения больших количеств H_2S_2 и H_2S_3 описана Фегером и Баудлером [Fehér F., Baudler M., Z. anorg. Chem., 253, 170 (1947); 254, 251 (1947)].

Лучше всего H_2S_2 и H_2S_3 сохранять в кварцевых сосудах. Можно применить для этой цели также и кол-



Р и с. 144. Получение тетрасероводорода.

бы из иенского стекла, если предварительно в течение длительного времени обработать их чистой горячей соляной кислотой и дистиллированной водой.

Свойства. Мол. вес H_2S_2 66,15; мол. вес H_2S_3 98,21. Светложелтые жидкости; H_2S_2 окрашен слабее, чем H_2S_3; обладают удушливым запахом камфоры и S_2Cl_2. Пары сильно раздражают глаза и слизистые оболочки. Очень неустойчивы к щелочам, металлам, пыли, пробке, шероховатым поверхностям. При длительном стоя-

нии переходят с выделением H_2S в гомологи с более значительным содержанием серы.

H_2S_2: т. пл. —89,6°; т. кип. 70,7°. D 1,332.

H_2S_3: т. пл. от —52 до —54°; при нагревании происходит крекирование с образованием H_2S_2, H_2S и серы. D^{15} 1,495. Водой H_2S_2 и H_2S_3 разлагаются с выделением H_2S и серы. Растворимы в сероуглероде, бензоле и хлороформе.

Литература. Bloch I., Höhn F., Ber. dtsch. chem. Ges., 41, 1971, 1975 (1908); Baudler M., дипломная работа, Dresden, 1943.

ТЕТРАСЕРОВОДОРОД
H_2S_4

Тетрасероводород получают путем перегонки сырого надсероводорода, в котором содержится особенно большое количество H_2S_4. Ввиду того что при нагревании H_2S_x легко происходит крекинг с выделением низших сероводородных соединений, перегонку необходимо проводить в очень мягких условиях.

Прежде всего приготовляют раствор Na_2S_2, нагревая 480 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$, 64 *г* серы и 500 *мл* воды в двухлитровой круглодонной колбе на водяной бане в течение 3 час. Охлажденный и очищенный путем отсасывания от остатков серы раствор затем разлагают 4 *л* разбавленной соляной кислоты по методу, описанному на стр. 184; при этом образуются 32 *мл* сырого надсероводорода, состав которого соответствует формуле $H_2S_{4,5}$.

Перегонку ведут в установке, изображенной на рис. 144 (стр. 185), отдельные части которой перед сборкой хорошо обрабатывают чистой концентрированной соляной кислотой и дестиллированной водой и после этого тщательно высушивают. Пришлифованные соединения, находящиеся в верхней трети установки, смазывают апиезоновой смазкой. При сборке установки и проведении процесса в воздухе помещения не должно быть газообразного аммиака, так как уже в присутствии следов щелочи H_2S_4 разлагается.

После создания в установке (через трубку *1*) вакуума 10^{-5} *мм* рт. ст. из капельной воронки *2* через лопатообразное удлинение *3* в слегка наклоненную дестилляционную трубку *4* медленно приливают H_2S_x. Эта трубка погружена в нагретую до 75° теплую воду; ее дно имеет поверхность эллиптической формы, в значительной степени облегчающую испарение. H_2S_4 конденсируется в верхних частях короткой перегонной насадки и стекает оттуда через желобок *5* в приемник *6*, в котором поддерживают комнатную температуру. В ловушке *7*, окруженной охлаждающей смесью льда с поваренной солью, и в двух следующих ловушках *8* и *9*, охлаждаемых жидким воздухом, конденсируются незначительные количества смесей продуктов с меньшим содержанием серы, которые образуются в результате одновременно протекающего процесса крекирования. Остаток от перегонки стекает через вторую половину дестилляционной трубки, имеющую больший наклон, в колбу *10*. Выход из 32 *мл* H_2S_x достигает приблизительно 10 *мл* 95—100%-ного H_2S_4. Путем вторичной перегонки в такой же установке можно получить во всех случаях 100%-ный продукт.

Об очистке установки и хранении продукта см. в описании метода получения H_2S_2 и H_2S_3.

Свойства. Мол. вес 130,28.

Жидкость с удушливым запахом, имеющая интенсивную светложелтую окраску, напоминающую цвет оливкового масла. Разлагается в несколько меньшей степени, чем H_2S_2 и H_2S_3; при долгом стоянии превращается, как и эти последние, в гомологи с более значительным содержанием серы. Не имеет определенной точки плавления. При температуре около —85° затвердевает в белую стекловидную массу, которая при нагревании постепенно размягчается в большом интервале температур. При нагревании происходит крекирование с образованием низших сероводородов, в особенности H_2S. D^{15} 1,588.

Водой H_2S_4 разлагается с выделением H_2S. Растворим в сероуглероде и бензоле.

Литература. Fehér F., Baudler M., Z. anorg. Chem., 254, 289 (1947).

ГИДРОСУЛЬФИД АММОНИЯ
NH_4HS

$$\underset{17,03}{NH_3} + \underset{34,08}{H_2S} = \underset{51,11}{NH_4HS}$$

В наполненную безводным эфиром коническую колбу попеременно пропускают при 0° без доступа влаги из воздуха тщательно высушенные NH_3 и H_2S. При этом образуются белые кристаллы чистого NH_4HS. Эти кристаллы при комнатной температуре опять легко распадаются на NH_3 и H_2S и должны быть поэтому очень быстро подвергнуты отсасыванию и очистке путем отжатия между листами фильтровальной бумаги от увлеченного ими эфира. Будучи запаян в стеклянные ампулы, NH_4HS в течение некоторого времени сохраняет устойчивость.

Свойства. Белые иглообразные кристаллы; легко разлагаются. Давление диссоциации при комнатной температуре равно приблизительно 350 *мм* рт. ст. D 1,17.

Легко растворяется в воде и этиловом спирте с образованием бесцветных растворов, которые на воздухе быстро желтеют. Нерастворим в эфире и бензоле.

Кристаллизуется в тетрагональной системе; пространственная группа D_{4h}^{7}.

Литература. Thomas J. S., Riding R. W., J. Chem. Soc. (London), 123, 1181 (1923).

ГИДРОСУЛЬФИД НАТРИЯ

NaHS

$$C_2H_5ONa + H_2S = NaHS + C_2H_5OH$$
$$68{,}06 \quad 34{,}08 \quad 56{,}07 \quad 46{,}07$$

В стеклянную колбу емкостью 150 *мл*, снабженную обратным холодильником и боковым первоначально закрытым патрубком для трубки, подводящей газ, приливают 20 *мл* тщательно обезвоженного C_2H_5OH и вносят 2 *г* блестящего натрия, нарезанного мелкими кусочками.

Осушительная трубка у холодильника предохраняет содержимое колбы от проникновения в нее влаги из воздуха. Когда этилат начнет отделяться, добавляют как раз такое количество C_2H_5OH, чтобы при комнатной температуре весь этилат остался в растворенном состоянии. Обычно приливают всего 40 *мл* C_2H_5OH. Затем через резиновую пробку, закрывающую боковой патрубок, или через плотно входящую в этот патрубок резиновую трубку вводят доходящую до дна колбы стеклянную трубку; через эту трубку пропускают быстрый ток чистого тщательно высушенного H_2S (см. стр. 182 и сл.). Часто уже спустя несколько минут начинает выпадать мелкокристаллический осадок, состоящий из не совсем очищенного NaHS. После насыщения раствора сероводородом жидкость быстро отсасывают от осадка и фильтрат переводят в сухую коническую колбу, в которую прибавляют 50 *мл* чистого абсолютного эфира. Немедленно выпадает густой чисто белый осадок, состоящий из NaHS. Этому осадку дают отстояться в закрытой колбе и затем прибавляют еще отдельными порциями эфир до тех пор, пока в слое жидкости над осадком не прекратится образование кристаллов. В общей сложности для осаждения приходится добавлять приблизительно 110 *мл* эфира. Осадок быстро отсасывают, промывают абсолютным эфиром и после этого переносят в вакуум-эксикатор. Выход NaHS 4,3 *г*. Продукт почти «чистый для анализа». Путем вторичного растворения в абсолютном C_2H_5OH и повторного осаждения эфиром NaHS легко можно получить в совершенно чистом состоянии.

Свойства. Белый зернистый кристаллический порошок; очень гигроскопичный.

При нагревании в сухом воздухе окрашивается в желтый цвет; при более высокой температуре—в оранжевый; плавится при температуре около 350° с образованием черной жидкости. D 1,79.

Очень легко растворим в воде; умеренно растворим в C_2H_5OH. Чистый NaHS растворяется в соляной кислоте с энергичным выделением H_2S и с образованием прозрачного раствора. Долго стоявший продукт образует слабожелтый опалесцирующий раствор.

Кристаллизуется в ромбоэдрически деформированной структуре NaCl; пространственная группа D_3^{5d}.

Литература. Rule A., J. Chem. Soc. (London), 99, 558 (1911); Teichert W., Klemm W., Z. anorg. Chem., 243, 86 (1939).

СЕРНИСТЫЙ НАТРИЙ (СУЛЬФИД НАТРИЯ)

Na_2S

I. $$2Na + S = Na_2S$$
$$46{,}00 \quad 32{,}06 \quad 78{,}06$$

Взаимодействие участвующих в реакции элементов осуществляют в среде жидкого аммиака в приборе, изображенном на рис. 145. Взвешенную трубочку (ампулу) с самым чистым

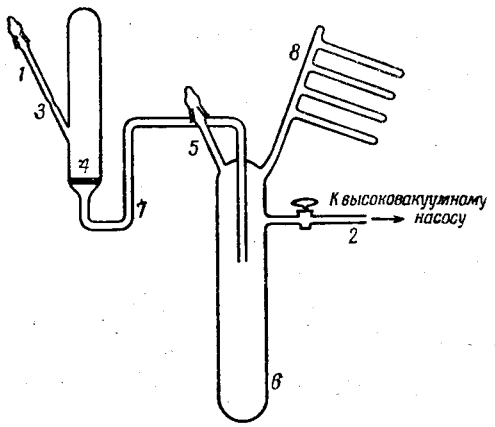


Рис. 145. Получение сернистого натрия.

перегнанным в вакууме натрием (см. раздел «Щелочные металлы» на стр. 453) открывают, отломив кончик ампулы, и быстро опускают в патрубок *1*, который тотчас же закрывают. После удаления воздуха из прибора через трубку *2* патрубок *1* осторожно нагревают до тех пор, пока металл не расплавится и не вытечет через капилляр *3* на пластинку из пористого стекла *4*. Незначительное количество окисла, образующегося при отламывании кончика ампулы, остается на фильтре. Затем через трубку *2* впускают сильную струю сухого тщательно очищенного азота, патрубок *1* снова открывают и, вторично взвесив ампулу, устанавливают навеску натрия. Необходимое количество серы вводят через патрубок *5*. После этого, охлаждая

сосуд *6* смесью, содержащей сухой лед, конденсируют на поверхности серы около 100 *мл* чистого NH_3. Затем охлаждают также и пористую стеклянную пластинку *4* с круто согнутой частью трубки *7* до тех пор, пока над пластинкой не сконденсируется некоторое количество жидкого NH_3, в котором растворится часть металлического натрия. В результате наличия кратковременного избыточного давления в пространстве над пластинкой *4* аммиачный раствор натрия переходит в сосуд *6* к аммиачному раствору серы; операцию повторяют до тех пор, пока весь натрий с пластинки не будет полностью экстрагирован небольшими порциями NH_3. Сначала в сосуде *6* образуются вследствие избытка серы полисульфиды натрия, которые при дальнейшем поступлении аммиачного раствора натрия постепенно разлагаются и превращаются в Na_2S. Удаляя постепенно охлаждающую смесь из-под сосуда *6*, в течение нескольких часов вызывают медленное испарение NH_3, причем к концу процесса испарения выпадает белый осадок. Последние остатки аммиака следует отгонять особенно осторожно, чтобы кристаллы при разрыве не распылялись. В конце концов, спустя довольно продолжительное время в течение получаса масляным насосом в приборе создают вакуум и затем нагревают продукт при 400—500°. Кристаллы измельчают путем энергичного встряхивания и, перевернув прибор, пересыпают в трубочки *8*, предназначенные для хранения продукта в вакууме или в атмосфере азота; трубочки затем запаивают. По этому методу получают очень чистый Na_2S; выход почти количественный.

II. $$Na_2S \cdot 9H_2O = Na_2S + 9H_2O$$
$$240{,}24 \qquad 78{,}06 \quad 162{,}18$$

Чистый $Na_2S \cdot 9H_2O$ оставляют стоять в течение 14 суток в вакууме над концентрированной серной кислотой или фосфорным ангидридом. Вначале температура не должна превышать 15°, затем ее повышают до 30—35°. Полученная таким образом соль содержит только 4% воды. Последние остатки воды удаляют нагреванием в стеклянной или фарфоровой трубке до 700° при быстром пропускании сухого хорошо очищенного водорода. Получают зернистый чисто белый 99,5—99,8%-ный Na_2S.

Свойства. Белое очень гигроскопичное кристаллическое вещество; на влажном воздухе быстро окрашивается.

Т. пл. 1180±10° (в вакууме). *D* 1,86.

Очень легко растворяется в воде; растворы обладают сильнощелочной реакцией.

Кристаллизуется по типу *C*1.

Литература. I. Klemm W., Sodomann H., Langmesser P., Z. anorg. Chem., 241, 281 (1939). II. Courtois G., C. R., 207, 1220 (1938).

СЕРНИСТЫЙ КАЛИЙ (СУЛЬФИД КАЛИЯ) K_2S

$$2K + S = K_2S$$
$$78{,}2 \quad 32{,}06 \quad 110{,}26$$

Получение K_2S осуществляют в жидком аммиаке в приборе, изображенном на рис. 146. Взвешенную трубочку (ампулу), содержащую чистый перегнанный в вакууме металлический калий (см. раздел «Щелочные металлы» стр. 453), вскрывают, отломив кончик ампулы,

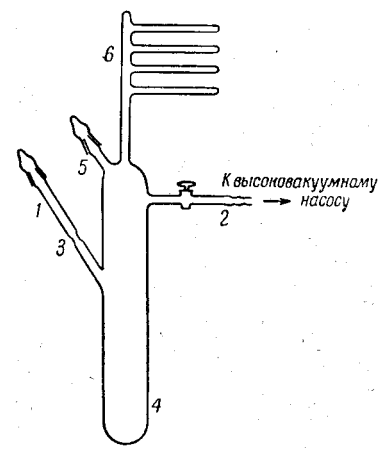


Рис. 146. Получение сернистого калия.

и быстро опускают в патрубок *1*, который тотчас же закрывают. Затем через трубку *2* при помощи мощного высоковакуумного насоса создают в приборе вакуум и осторожно нагревают патрубок *1* до тех пор, пока металл не расплавится и не вытечет через капилляр *3* в реакционный сосуд *4*. Незначительное количество окисла, образовавшегося при вскрытии ампулы, остается внутри последней. После впуска через трубку *2* сильной струи сухого тщательно очищенного азота патрубок *1* снова открывают и, вторично взвесив ампулу, определяют точный вес металла. После этого через патрубок *5* вводят необходимое по уравнению реакции количество серы при непрерывном пропускании азота. Затем, охлаждая сосуд *4* смесью, содержащей сухой лед, конденсируют около 100 *мл* чистого аммиака на поверхности обоих реагирующих веществ. Взаимодействие с образованием K_2S протекает количественно, если

после этого очень медленно, в течение нескольких часов, испарять NH_3 через наполненную едким кали осушительную трубку. К концу реакции аммиачный раствор должен обесцветиться, а K_2S выпасть в виде белого осадка. При очистке от последних следов NH_3 необходимо замедлить реакцию, в частности, многократным охлаждением во избежание распыления вещества в результате сильного растрескивания кристаллов в реакционном сосуде. Затем еще в течение длительного времени производят эвакуирование газа масляным насосом и, наконец, в течение получаса нагревают продукт при температуре 400—500°. Кристаллы измельчают путем встряхивания и, перевернув сосуд, пересыпают в трубочки *6*, предназначенные для хранения продукта. Эти трубочки затем после создания вакуума или атмосферы азота запаивают. K_2S получается в очень чистом состоянии. Его выход почти количественный.

Синтез в жидком аммиаке можно также производить по методу получения Na_2S, описанному на стр. 187.

Свойства. Белый кристаллический порошок очень гигроскопичный и чувствительный к действию воздуха. Т. пл. 912°; *D* 1,74.

Очень легко растворяется в воде. Растворы обладают сильнощелочной реакцией. Кристаллизуются по типу *C*1.

Литература. Klemm W., Sodomann H., Langmesser P., Z. anorg. Chem., **241**, 281 (1939); Goubeau J., Kolb H., Krall H. G., ibid., **236**, 45 (1938).

ДИСУЛЬФИД НАТРИЯ

Na_2S_2

I. Дисульфид натрия получают путем восстановления натрием Na_2S_4 в растворе.

По методу, описанному на стр. 190, приготовляют раствор Na_2S_4 в абсолютном спирте. В этот раствор при нагревании и при непрерывном пропускании водорода быстро вносят один за другим крупные кусочки блестящего разрезанного натрия в количестве 4 *г*. Затем смесь кипятят в течение короткого времени и выпавший светложелтый осадок Na_2S_2 быстро отсасывают на стеклянной пористой пластинке в сильной струе водорода. Для удаления содержащегося в виде примеси Na_2S_4 и оставшегося маточного раствора продукт несколько раз хорошо промывают абсолютным спиртом. Затем продукт оставляют стоять в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Продукт после продолжительного высушивания содержит еще около 2% C_2H_5OH, который очень упорно удерживается кристаллами. Выход 7—8 *г* Na_2S_2.

II. $$Na_2S + S = Na_2S_2$$
$$78{,}06 \quad 32{,}06 \quad 110{,}12$$

В трубку из тугоплавкого стекла вносят в сильной струе сухого азота, не содержащего примеси кислорода, около 2,5 *г* Na_2S и точно вычисленное, необходимое для реакции количество серы. После расплавления смеси в высоком вакууме ее нагревают в течение $^3/_4$ часа в электрической печи до 500°. При этом образуется однородный расплав, который при охлаждении превращается в желтый очень твердый Na_2S_2.

Свойства. Светложелтое микрокристаллическое очень гигроскопичное вещество.

При нагревании Na_2S_2 окрашивается в красный цвет и плавится при 473° с частичным разложением и образованием темной красно-бурой жидкости. *D* 1,97.

В воде очень легко растворим с образованием прозрачной темножелтой жидкости, которая в отличие от Na_2S_4 при нагревании темнеет лишь в малой степени. Na_2S_2 плохо растворим в холодном этиловом спирте.

Литература. I. Rule A., Thomas J. S., J. Chem. Soc. (London), **105**, 177 (1914).

II. Klemm W., Sodomann H., Langmesser P., Z. anorg. Chem., **241**, 281 (1939); Klemm W., Sodomann H., ibid., **225**, 273 (1935).

ДИСУЛЬФИД КАЛИЯ

K_2S_2

$$K_2S + S = K_2S_2$$
$$110{,}26 \quad 32{,}06 \quad 142{,}32$$

В стеклянной трубке в вакууме при 500° сплавляют около 2,5 *г* K_2S с необходимым для реакции количеством серы до образования вполне однородного расплава. Дальнейший ход синтеза такой же, как и при получении Na_2S_2. При охлаждении образуется желтая твердая лепешка K_2S_2.

Свойства. Желтое кристаллическое вещество; очень чувствительное к действию воздуха и влаги. Т. пл. 470°.

Литература. См. выше синтез Na_2S_2.

ТРИСУЛЬФИД НАТРИЯ (ДИНАТРИЙТРИСУЛЬФИД)

Na_2S_3

$$2Na + 3S = Na_2S_3$$
$$46{,}00 \quad 96{,}2 \quad 142{,}20$$

Двухлитровая колба со шлифами, к которой в верхней половине припаяна короткая газоподводящая трубка, снабжена насадкой Ан-

шютца с обратным холодильником и с первоначально закрытым боковым патрубком. Холодильник снабжен для защиты от влаги из воздуха хлоркальциевой трубкой. При пропускании сильной струи сухого водорода, не содержащего примеси кислорода, в колбу вносят 8 *г* чистой серы и 750 *мл* толуола, тщательно высушенного многократной перегонкой над натрием, и нагревают смесь до кипения. Затем через боковой патрубок быстро вносят блестящий кубик натрия весом 2,5 *г* и отверстие патрубка сейчас же снова закрывают. При непрерывном пропускании водорода реакционную смесь поддерживают в кипящем состоянии до тех пор, пока не исчезнут шарики металлического натрия и реакция не закончится. Выпавший желтый осадок Na_2S_3 затем быстро отсасывают в атмосфере водорода, промывают приблизительно 750 *мл* кипящего безводного толуола и высушивают в течение нескольких часов в вакуум-эксикаторе в атмосфере водорода под давлением 20 *мм* рт. ст. Продукт обыкновенно содержит небольшие количества не вошедшего в реакцию натрия, которые можно обнаружить по шипению при растворении их в воде. Выход (считая на взятый в реакцию натрий) количественный.

Свойства. Желтый микрокристаллический порошок; очень гигроскопичен и чувствителен к действию воздуха. По данным Пирсона и Робинсона [T. G. Pearson, P. L. Robinson, J. Chem. Soc. (London), **1930**, 1474], он разлагается уже значительно ниже своей точки плавления с образованием Na_2S_2 и Na_2S_4. Т. пл. 224°. *D* 1,93.

Легко растворяется в воде.

Литература. Draves C. Z., Tartar H. V., J. Am. Chem. Soc., 48, 1527 (1926).

ТРИСУЛЬФИД КАЛИЯ (ДИКАЛИЙТРИСУЛЬФИД)

K_2S_3

$$\underset{110,26}{K_2S} + \underset{64,12}{2S} = \underset{174,38}{K_2S_3}$$

I. Реакцию проводят в среде абсолютного спирта. В круглодонной колбе с обратным холодильником и насаженной сверху осушительной трубкой в 72 *мл* тщательно обезвоженного этилового спирта растворяют 5,0 *г* блестящего металлического натрия. По окончании выделения водорода половину раствора сливают и методом, описанным для синтеза NaHS, насыщают раствор сероводородом без доступа влаги из воздуха. Избыток H_2S удаляют тридцатиминутным кипячением в токе водорода. Затем обе части раствора снова сливают в описанную реакционную колбу. Образующийся раствор K_2S обрабатывают 4,1 *г* чистой серы и затем кипятят в течение 30 мин. При этом выделяется оранжево-желтый осадок K_2S_3. Последний быстро отсасывают в сильном токе водорода, промывают абсолютным этиловым спиртом и очищают от удерживаемого им растворителя в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом.

II. Исходные вещества сплавляют в твердом состоянии. В заплавленной стеклянной трубке в вакууме нагревают при 500° в стехиометрических количествах смесь чистого K_2S и серы до образования однородного расплава. В дальнейшем синтез проводят так же, как и синтез Na_2S_2. После охлаждения образуется бурая твердая масса состава K_2S_3.

Свойства. В зависимости от метода получения продукт окрашен либо в оранжево-желтый, либо в бурый цвет; микрокристаллическое вещество; разлагается во влажном воздухе.

Т. пл. 252°.

Литература. I. Pearson T. G., Robinson P. L., J. Chem. Soc. (London), **1931**, 1304.

II. См. синтез Na_2S_2 (стр. 189).

ТЕТРАСУЛЬФИД НАТРИЯ (ДИНАТРИЙТЕТРАСУЛЬФИД)

Na_2S_4

I. $$\underset{112,14}{2NaHS} + \underset{96,20}{3S} = \underset{174,26}{Na_2S_4} + \underset{34,08}{H_2S}$$

В стеклянную колбу емкостью 150 *мл*, снабженную боковым первоначально закрытым патрубком, в который вставляют затем газоподводящую трубку, и обратным холодильником, вносят 50 *мл* абсолютного спирта и 2 *г* блестящего разрезанного на мелкие кусочки металлического натрия. Осушительная трубка на холодильнике предохраняет смесь от проникновения влаги из воздуха. После того как весь натрий растворится с образованием этилата натрия, через боковой патрубок в колбу вводят стеклянную трубку, доходящую до ее дна, и хорошо уплотняют в отверстии патрубка. Через эту трубку раствор насыщают чистым тщательно высушенным H_2S (см. стр. 182 и сл.). Выпадающий иногда незначительный осадок NaHS не вызывает затруднений, так как он при дальнейшей реакции снова переходит в раствор. Затем добавляют 4,17 *г* чистой серы и реакционную смесь кипятят в течение часа на водяной бане при одновременном пропускании сильной струи водорода, не содержащего кислорода. При этом образуется темнокрасный раствор

Na_2S_4. Этот раствор упаривают в вакууме при температуре приблизительно 40° до объема 5 *мл*; в результате выделяется густой желтый осадок Na_2S_4. Продукт промывают на пористой стеклянной пластинке небольшим количеством абсолютного спирта, быстро отсасывают, пропуская сильный ток водорода, и снова промывают небольшим количеством спирта. При более длительном стоянии в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом препарат теряет большую часть захваченного им спирта; остаются лишь незначительные количества последнего, которые упорно удерживаются продуктом (не более 2% по отношению к количеству Na_2S_4). Выход 5—6 *г*.

II. $$Na_2S + 3S = Na_2S_4$$
$$78{,}06 \quad 96{,}20 \quad 174{,}26$$

Исходные продукты сплавляют в запаянной трубке в вакууме при 500° до образования вполне однородного расплава. Синтез проводится так же, как и синтез Na_2S_2. При охлаждении образуется серо-желтая твердая сплавленная лепешка состава Na_2S_4.

Свойства. В зависимости от метода получения либо яркий светложелтый, либо серо-желтый кристаллический порошок; очень гигроскопичен. При нагревании окрашивается в оранжево-красный цвет; при температуре около 258° начинает спекаться; плавится в пределах 268—270° (без внесения поправки на выступающий столбик термометра) с образованием темной красно-бурой жидкости. *D* 2,05.

Очень легко растворяется в воде с образованием прозрачного темного оранжево-красного раствора, который на воздухе выделяет серу и при нагревании значительно темнеет; умеренно растворим в спирте.

Литература. См. синтез Na_2S_2 (стр. 189).

ТЕТРАСУЛЬФИД КАЛИЯ (ДИКАЛИЙТЕТРАСУЛЬФИД)

K_2S_4

$$K_2S + 3S = K_2S_4$$
$$110{,}26 \quad 96{,}20 \quad 206{,}46$$

Около 2 *г* K_2S и необходимое для реакции количество серы в течение продолжительного времени сплавляют в вакууме при 500° в стеклянной трубке. Этот синтез проводят так же, как и синтез Na_2S_2. При охлаждении образуется винно-красная твердая сплавленная лепешка состава K_2S_4.

Свойства. Винно-красное микрокристаллическое вещество; неустойчиво к действию воздуха и влаги. Т. пл. 145°.

Литература. См. синтез Na_2S_2 (стр. 189).

ПЕНТАСУЛЬФИД НАТРИЯ (ДИНАТРИЙПЕНТАСУЛЬФИД)

Na_2S_5

$$Na_2S + 4S = Na_2S_5$$
$$78{,}06 \quad 128{,}26 \quad 206{,}32$$

Около 2 *г* Na_2S и необходимое для реакции количество серы сплавляют в запаянной трубке при 500° в вакууме до образования однородного расплава. Выполняется этот синтез так же, как и синтез Na_2S_2. После охлаждения получают серо-желтую твердую массу состава Na_2S_5.

Свойства. Серо-желтое вещество; очень легко разлагается в присутствии воздуха и влаги; легко распадается на Na_2S_4 и серу.

Литература. См. синтез Na_2S_2 (стр. 189).

ПЕНТАСУЛЬФИД КАЛИЯ (ДИКАЛИЙПЕНТАСУЛЬФИД)

K_2S_5

I. $$2KHS + 4S = K_2S_5 + H_2S$$
$$144{,}34 \quad 128{,}24 \quad 238{,}50 \quad 34{,}08$$

В принципе эта реакция та же, что и реакция получения Na_2S_4 по методу I. Поэтому экспериментальная методика синтеза вполне аналогична описанной для упомянутого выше препарата (подробности см. на стр. 190).

Раствор KHS в абсолютном спирте получают путем растворения 2 *г* калия в 30 *мл* безводного C_2H_5OH и последующего насыщения раствора сероводородом. К этому раствору добавляют 3,28 *г* чистой серы и затем кипятят его в течение часа на водяной бане при пропускании водорода. В результате тотчас же протекает реакция с выделением H_2S и окрашиванием раствора, а через короткое время выпадает светлый оранжево-красный осадок K_2S_5. Количество этого осадка значительно увеличивается при упаривании раствора в вакууме приблизительно до 5 *мл*. Затем K_2S_5 быстро отсасывают в сильной струе водорода, промывают небольшим количеством абсолютного этилового спирта и высушивают в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом от удерживаемого препаратом растворителя. Выход около 5 *г*.

II. $$K_2S + 4S = K_2S_5$$
$$110{,}26 \quad 128{,}24 \quad 238{,}50$$

В стеклянной трубке нагревают при 500° в вакууме около 2 *г* K_2S с необходимым для реакции точно вычисленным количеством серы до образования однородного расплава. Этот синтез выполняют так же, как и синтез Na_2S_2.

После охлаждения получают темнобурую твердую массу состава K_2S_5.

Свойства. В зависимости от метода получения: оранжево-красные блестящие кристаллы или темнобурая микрокристаллическая масса. Препарат очень гигроскопичен и чувствителен к действию воздуха.

При нагревании темнеет и плавится при 206° с образованием почти черной жидкости.

В воде легко растворяется с образованием прозрачного темнооранжевого раствора; плохо растворим в этиловом спирте.

Литература. I. Rule A., Thomas J. S., J. Chem. Soc. (London), **105**, 2819 (1914).

II. См. синтез Na_2S_2 (стр. 189).

ПЕНТАСУЛЬФИД АММОНИЯ (ДИАММОНИЙПЕНТАСУЛЬФИД) $(NH_4)_2S_5$

$$2NH_3 + H_2S + 4S = (NH_4)_2S_5$$
$$34{,}06 \quad 34{,}08 \quad 128{,}24 \quad 196{,}38$$

В литровую круглодонную колбу с приплавленной сбоку доходящей до ее дна газоподводящей трубкой вносят 80 *г* измельченной в тонкий порошок кристаллической серы и 200 *мл* концентрированного аммиака (*D* 0,88—приблизительно 35%-ного). После взвешивания закупоренной колбы в суспензию пропускают с умеренной скоростью ток чистого сухого H_2S. Горло колбы закрывают резиновой пробкой с отверстием, в которое вставляют тампон из ваты, чтобы в реакционном сосуде непрерывно сохранялось избыточное давление газовой смеси H_2S с NH_3. Таким образом предотвращают взаимодействие продукта с кислородом воздуха. Раствор окрашивается сначала в оранжевый, а затем в темнокрасный цвет; сера при соответствующем взбалтывании растворяется приблизительно через 60—80 мин. Затем продолжают пропускать H_2S до тех пор, пока общее повышение веса не достигнет приблизительно 35 *г*. После этого темный раствор быстро отсасывают от примесей и оставляют стоять в хорошо закрывающейся колбе при комнатной температуре или на льду для осуществления кристаллизации. Через несколько часов образуются желтые иглообразные кристаллы $(NH_4)_2S_5$. Без доступа воздуха под слоем маточного раствора эти кристаллы устойчивы в течение продолжительного времени, однако в сухом состоянии они снова очень быстро разлагаются на NH_3, H_2S и серу. Кристаллы быстро отсасывают на бумажном фильтре, отжимают их между листами фильтровальной бумаги, чтобы удалить удерживаемый ими маточный раствор, и затем промывают последовательно смесью эфира с метиловым спиртом (5 : 1), абсолютным эфиром и безводным хлороформом. Еще влажный продукт оставляют стоять в вакуум-эксикаторе над окисью кальция, немного увлажненной концентрированным раствором аммиака. Однако уже через 5 час. продукт содержит вследствие разложения около 10% элементарной серы. Свежеполученный $(NH_4)_2S_5$ должен давать прозрачный раствор с 5%-ным раствором аммиака.

Свойства. Кристаллы от желтого до оранжево-желтого цвета; очень легко разлагаются с образованием NH_3, H_2S и серы. Плавятся в запаянной трубке при 95° с образованием красной жидкости; в открытой трубке происходит разложение. При взаимодействии с водой наблюдается очень сильное выделение серы. Растворяется в аммиаке (см. выше).

Литература. Mills H., Robinson P. L., J. Chem. Soc. (London), 1928, 2326.

ХЛОРИСТАЯ СЕРА (ДИСУЛЬФУРДИХЛОРИД) S_2Cl_2

$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2$$
$$64{,}12 \quad 70{,}91 \quad 135{,}03$$

Серу расплавляют в снабженной боковым тубусом колбе, горло которой вытянуто в постепенно суживающуюся трубку, и, поворачивая колбу, равномерно смачивают серой внутреннюю поверхность стенок. После охлаждения колбу закрепляют в вертикальном положении таким образом, чтобы конец трубки проходил через резиновую пробку в подставленную склянку. Из этой склянки выходит газоотводная трубка, которая через осушительную трубку соединена непосредственно с вытяжным каналом. Через тубус колбы пропускают с умеренной скоростью ток тщательно высушенного хлора и одновременно нагревают стенки колбы голым пламенем до 50—80°. Образовавшаяся S_2Cl_2 стекает в самом начале реакции в виде часто падающих капель в склянку. Окрашенный в оранжево-красный цвет продукт загрязнен еще растворенными в нем исходными продуктами. Его сначала перегоняют с прибавлением небольшого количества серы при атмосферном давлении. Затем погон, отогнанный при температуре выше 137°, подвергают еще раз фракционированной перегонке над серой в установке со шлифами при остаточном давлении 12 *мм* рт. ст. Точка кипения чистого продукта 39—40°.

В промышленности S_2Cl_2 применяют в больших количествах в качестве растворителя серы при вулканизации каучука.

Синонимы. Прежде хлористая сера имела названия: «хлорюр серы» и монохлорид серы; в промышленности этот продукт называют также хлористой серой.

Свойства. Золотисто-желтая маслянистая жидкость; в менее чистом состоянии окрашена примесью SCl_2 в цвета от оранжевого до красноватого. Дымит во влажном воздухе. Имеет отвратительный резкий запах.

Т. пл. —77°; т. кип. 138°. D 1,68.

S_2Cl_2 подвергается в воде гидролизу с образованием HCl, SO_2 и H_2S. Дальнейшим продуктом гидролиза являются сера, $H_2S_2O_3$ и $H_2S_4O_6$. S_2Cl_2 легко растворяется в сероуглероде.

Литература. A b e g g, Handbuch der anorganischen Chemie, IV, 1, S. 287.

ДВУХЛОРИСТАЯ СЕРА (ДИХЛОРИД СЕРЫ)

SCl_2

I. $$S + Cl_2 = SCl_2$$
$$32{,}06 \quad 70{,}91 \quad 102{,}97$$

В однолитровую круглодонную колбу со шлифами, снабженную боковой газоподводящей трубкой, помещают 200 *г* черенковой серы в форме крупных кусков. Затем к колбе присоединяют обратный холодильник и вертикально вставляют в колбу и нижнюю часть холодильника термометр. От верхнего конца холодильника в промывную склянку, содержащую H_2SO_4, отходит отводная стеклянная трубка. Из склянки газы выходят в вытяжной канал. В серу пропускают довольно сильный ток тщательно высушенного газообразного хлора до тех пор, пока содержимое колбы полностью не перейдет с выделением тепла в сырую жидкую S_2Cl_2. Затем в колбу добавляют на кончике шпателя около 0,1 *г* железа в порошке или безводного $FeCl_2$ (или соответственно $FeCl_3$), после чего пропускание газа продолжают еще в течение около 30 мин. При этом реакционную смесь постепенно охлаждают до 20°, погружая колбу в воду. Образовавшуюся темнокрасную жидкость, которая, кроме SCl_2, содержит еще S_2Cl_2 и хлор, оставляют стоять в течение приблизительно часа. Затем добавляют 2 *мл* PCl_3 и смесь перегоняют через небольшую фракционировочную колонку. Отходящую между 55—62° среднюю фракцию собирают в приемник, в который предварительно вводят несколько капель PCl_3, и еще раз подвергают перегонке, после чего получают кипящий при постоянной температуре 60° очень чистый продукт. Выход около 70%.

В стеклянных сосудах SCl_2 в присутствии нескольких капель PCl_3 сохраняется без изменения в течение нескольких дней. Из образовавшейся при более длительном стоянии смеси, содержащей S_2Cl_2 и хлор, снова можно получить SCl_2 в чистом состоянии путем перегонки смеси с PCl_3.

II. $$S_2Cl_2 + Cl_2 = 2SCl_2$$
$$135{,}03 \quad 70{,}91 \quad 205{,}94$$

Для получения SCl_2 можно исходить непосредственно из S_2Cl_2. Во всем остальном метод работы аналогичен методу I.

Свойства. Гранатово-красная жидкость с удушливым запахом, напоминающим запах хлора. Частично легко распадается по реакции, обратной той, которая протекает в случае метода II, на S_2Cl_2 и хлор. SCl_2 чувствительна к действию влаги из воздуха.

Т. пл. —121°; т. кип. 59,6°. D_4^{20} 1,62.

SCl_2 взаимодействует с водой с выделением серы и с образованием $H_2S_2O_3$, $H_2S_4O_6$ и H_2SO_4. Она без разложения растворяется в *н*-гексане.

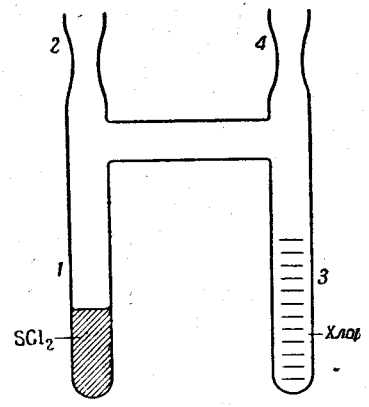
Литература. J o n a s H., S t ö h r H., неопубликованное частное сообщение; Naturforschung und Medizin in Deutschland, 1939—1946 (FIAT-Review), 23, 191.

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТАЯ СЕРА (ТЕТРАХЛОРИД СЕРЫ)

SCl_4

$$SCl_2 + Cl_2 = SCl_4$$
$$102{,}98 \quad 70{,}91 \quad 173{,}89$$

В колено *1* прибора, изображенного на рис. 147, вносят почти на треть его высоты чистую



Р и с. 147. Получение четыреххлористой серы.

SCl_2 и запаивают трубку в точке *2*. Затем в градуированном колене *3*, опущенном в охлаждающую смесь, содержащую сухой лед, конденсируют необходимое для реакции количество хлора и запаивают трубку в точке *4*. После охлаждения колена *1* до —78° к хлору, наклонив прибор, быстро приливают SCl_2 и смесь сильно

встряхивают. Смесь тотчас же затвердевает с образованием белого SCl_4 (в некоторых случаях со слабым желтым оттенком).

Продукт можно сохранять лишь при низких температурах в запаянных трубках.

Аналогичное получение SCl_4 из S_2Cl_2 и жидкого хлора невыгодно, так как в отсутствие катализатора образование SCl_2 как промежуточного продукта протекает очень медленно и для окончания реакции требуется несколько суток.

Свойства. Белый мелкий порошок. Устойчива только в твердом состоянии при низкой температуре. При температуре выше —30° разлагается с образованием SCl_2 и Cl_2. Чувствительна к действию влаги.

Твердая SCl_4 спекается при —30° и плавится в интервале от —30 до —20°, одновременно подвергаясь разложению.

При взаимодействии с водой подвергается гидролизу с образованием HCl и SO_2.

Литература. Beckmann E., Z. phys. Chem., **65**, 289 (1909); Ruff O., Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 4513 (1904).

БРОМИСТАЯ СЕРА (ДИСУЛЬФУРДИБРОМИД)

S_2Br_2

$$\underset{64,12}{2S} + \underset{159,83}{2Br} = \underset{223,95}{S_2Br_2}$$

В сухую трубку для проведения реакций под высоким давлением вносят 24 *г* чистой серы и вводят туда же осторожно в небольшой пробирочке 19 *мл* чистого брома. Затем трубку запаивают и в течение 2 час. нагревают в печи для запаянных трубок в водяной бане. После охлаждения трубку обычным способом вскрывают и быстро переводят образовавшуюся темнокрасную жидкость в дестилляционную установку, где ее подвергают для очистки фракционированной перегонке в высоком вакууме (при 0,22 *мм* рт. ст. т. кип. 57—58°; при 0,14 *мм* рт. ст. 52°). Поскольку S_2Br_2 чрезвычайно чувствительна к действию влаги воздуха, чистый продукт целесообразно запаивать непосредственно в дестилляционном приемнике.

Синонимы. Старые названия: монобромид серы и «бромюр серы».

Свойства. Гранатово-красная маслянистая, не смачивающая стенок сосуда жидкость. Т. пл. —46°. Диссоциирует при нагревании на элементы и поэтому может быть без разложения подвергнута перегонке только в высоком вакууме. D^{20} 2,635.

В воде разлагается с образованием HBr, SO_2 и серы. Растворима в сероуглероде, четыреххлористом углероде и бензоле.

Литература. Ruff O., Winterfeld G., Ber. dtsch. chem. Ges., **36**, 2437 (1903).

ОДНООКИСЬ СЕРЫ (МОНООКСИД СЕРЫ)

SO

I. $$\underset{32,06}{S} + \underset{64,06}{SO_2} = 2\underset{96,12}{SO}$$

Реакция протекает под действием тлеющего электрического разряда. Установка, необходимая для получения этого препарата, изображена на рис. 148.

Разрядная трубка *1* длиной около 70 *см* и диаметром около 15—20 *мм* сделана из обыкновенного тюрингского стекла и содержит в двух боковых расширенных трубках цилиндрические электроды *2* и *3* из листового алюминия толщиной 0,5—1 *мм*, которые расположены

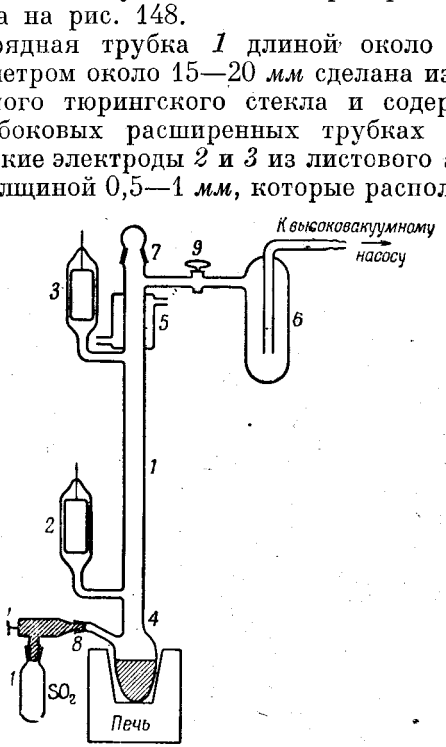


Рис. 148. Получение одноокиси серы.

на довольно близком расстоянии от стенок и припаяны к платиновым проволочкам. Электроды присоединены к трансформатору высокого напряжения, который при напряжении около 8000—10 000 *в* дает ток 0,3—0,4 *а*. В нижнем расширенном конце *4* разрядной трубки находится чистая сера, которую можно нагревать в электрической печи до 250°. Короткий водяной холодильник *5* предназначен для конденсации захваченных паров серы, прежде чем реакционный продукт попадает в охлаждаемую жидким воздухом ловушку *6*. Этот холодильник при длительном применении следует часто подвергать очистке, чтобы надежнее удерживать всю серу. Верхняя треть шлифов *7* и *8* смазана апиезоновой смазкой. Кран *9* смазывают лишь слегка, так как при соприкосновении со смазкой SO разлагается.

В начале работы через шлиф *7* вносят серу и затем, создав высокий вакуум, тщательно прогревают всю установку. После этого кран *9* закрывают, печь нагревают и через вентиль *10* для точного регулирования впускают из небольшого стеклянного баллона некоторое количество SO_2 до тех пор, пока давление в трубке *1* не достигнет приблизительно 0,3—0,5 *мм* рт. ст. Затем включают ток (около 0,3 *а* на стороне высокого напряжения). Когда трубка нагреется до такой степени, что по ее стенкам будет стекать жидкая сера, кран *9* открывают и через шлиф *8* впускают новую порцию SO_2. Регулируя скорости откачки газа и подачи SO_2, можно создать устойчивый разряд, для чего в трубке *1* обыкновенно поддерживают давление приблизительно 0,3 *мм* рт. ст. Одновременно необходимо всегда следить за наличием значительного избытка серы в трубке, иначе не весь сернистый газ будет вступать в реакцию и продукт реакции будет загрязнен его примесью. При правильном проведении процесса в ловушке *6* конденсируется чистая одноокись серы в виде оранжево-красного продукта. Если ловушку *6* не подвергают охлаждению жидким воздухом, то газ можно пропускать также и в приплавленную стеклянную колбу, в которой предварительно создают вакуум. Выход, считая на взятый в реакцию сернистый газ, количественный.

Продукт может сохраняться без разложения в течение нескольких часов при охлаждении жидким воздухом или в газообразном состоянии в заплавленных прогретых в вакууме стеклянных колбах под давлением 1 *мм* рт. ст.

Другие методы получения. II. SO можно получить путем сжигания серы в токе кислорода при низких давлениях. Газообразный продукт реакции при этом содержит до 40% SO наряду с избытком SO_2. Получение SO в чистом виде по этому методу невозможно; однако этот метод в противоположность методу I дает возможность легче приводить SO во взаимодействие с другими веществами. Подробности относительно установки и проведения опытов см. в оригинальной литературе.

III. SO можно также получать путем приведения во взаимодействие тионилгалогенидов с отнимающими галогены (Hal) металлами (серебром, натрием, сурьмой, оловом) при пониженном давлении и повышенной температуре $SOHal_2 + 2M^I = SO + 2M^IHal$. Продукт реакции загрязнен примесью значительного избытка $SOHal_2$.

Свойства. Мол. вес 48,07.

Бесцветный газ своеобразного запаха, напоминающего запах H_2S; очень легко полимеризуется с одновременным расщеплением и образованием полисульфидных окислов типа S_nO_{n-x} с большим содержанием серы ($0<x<n$); чрезвычайно чувствителен к действию влаги.

При охлаждении жидким воздухом SO конденсируется, причем образуется оранжево-красный твердый полимеризат, у которого при нагревании не обнаруживается строго определенной точки плавления; полимеризат количественно распадается на S_nO_{n-x} и SO_2.

С водой SO реагирует очень энергично с образованием серы, H_2S и H_2SO_3, а в присутствии щелочи — с образованием $H_2S_2O_3$. При взаимодействии с хлороформом и четыреххлористым углеродом образуются желтые растворы, которые через короткое время сильно мутнеют в результате выделения S_nO_{n-x}.

Литература. I. Schenk P. W., Chem. Ztg., **67**, 251 (1943); там же приведен исчерпывающий обзор литературы.

II. Schenk P. W., Thoma F., Böhm E., Monatsh. Chem., **81**, 907 (1950).

III. Schenk P. W., Platz H., Z. anorg. Chem., 215, 113 (1933); Chem. Ztg., **67**, 251 (1943).

ДИСУЛЬФУРТРИОКСИД

S_2O_3

$$S + SO_3 = S_2O_3$$
$$32{,}06 \quad 80{,}06 \quad 112{,}12$$

Для получения этого препарата применяют установку, изображенную на рис. 149, изготовленную из иенского стекла. *1—3*—дестилляционные колбы емкостью по 300 *мл*. U-образная

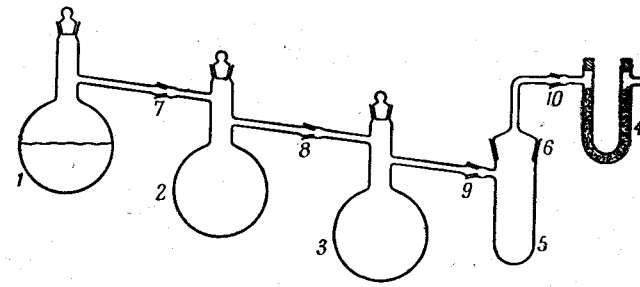


Рис. 149. Получение дисульфуртриоксида.

трубка *4* заполнена стеклянной ватой и фосфорным ангидридом. В начале работы в реакционный сосуд *5* со шлифом *6* вносят около 1 *г* тщательно очищенной серы (см. стр. 181), а в колбу *1* наливают 200 *мл* чистого 65%-ного олеума. Затем колбу *1* очень медленно нагревают в бане с серной кислотой, колбу *2* охлаждают ледяной водой, а колбу *3*—смесью льда с поваренной солью. Отгоняющийся SO_3 конденсируется главным образом в колбе *2* и только очень небольшая его часть доходит до колбы *3*. Как только отогнано все количество SO_3, которое можно отогнать при небольшом нагревании, колбе *1* дают охладиться и отделяют ее у шлифа *7*, после чего отверстие шлифа снова хорошо закрывают. Затем таким же путем перегоняют в колбу *3* около $^3/_4$ находящегося

в колбе *2* SO_3, причем колбу *3* охлаждают ледяной водой, а сосуд *5* смесью льда с поваренной солью. После этого колбу *2* отделяют у шлифа *8*. Если собравшийся в колбе *3* продукт еще недостаточно чист (он должен плавиться при 15—16° с образованием бесцветной жидкости), то продукт следует снова подвергнуть перегонке в очищенных и высушенных за это время колбах *1* и *2*. Для взаимодействия с серой находящийся в колбе *3* SO_3 нагревают до плавления и 15 *мл* жидкого серного ангидрида переливают (поворачивая колбу *3* у шлифа *9*) на находящуюся в сосуде *5* серу. Смесь мгновенно окрашивается в темносиний цвет, и через 30 сек. протекает энергичная реакция с образованием белых паров. Поэтому трубочку с фосфорным ангидридом рекомендуется своевременно снять со шлифа *10*. Очень важно температуру содержимого колбы всегда поддерживать около 15°, так как выше этой температуры образующаяся S_2O_3 в заметной степени разлагается, а при более сильном охлаждении находящийся в избытке серный ангидрид затвердевает и тогда его можно лишь с большим трудом отделить от S_2O_3 при ее частичном разложении. Приблизительно через 2 мин. реакция заканчивается. Тогда смесь сильно взбалтывают и дают ей постоять в течение 5 мин. Твердый сине-зеленый S_2O_3 осаждается на дно сосуда, и находящийся над ним почти бесцветный SO_3 можно перелить, осторожно наклонив сосуд *5* обратно в колбу *3*. Приставшие к стенкам остатки удаляют последующим нагреванием в сильной струе двуокиси углерода сначала до 50, а потом до 40°. После удаления почти всего SO_3 продукт быстро пересыпают в другой сухой сосуд того же типа и снова пропускают двуокись углерода, причем время от времени снимают пришлифованную насадку и осторожно измельчают кристаллическую массу стеклянной палочкой. После количественного удаления SO_3 синее вещество начинает с поверхности окрашиваться в бурый цвет. Тогда над препаратом в течение 20 мин. снова пропускают двуокись углерода при температуре не выше 10°; полученный продукт по анализу имеет состав, соответствующий теоретическому. Выход около 3 *г*.

Продукт сохраняют при температуре 15° в сухой, не содержащей кислорода, атмосфере при давлениях, меньших чем 1 *мм* рт. ст.; однако и при этих условиях S_2O_3 может оставаться неразложившимся лишь в течение нескольких часов.

Свойства. Сине-зеленое кристаллическое вещество, в высшей степени гигроскопичное; разлагается легко, особенно при температуре выше 15°, с образованием SO_2, SO_3 и серы. S_2O_3 реагирует с водой с шипением, образуя серу, H_2SO_4 и $H_2S_nO_6$.

Растворы в олеуме имеют темносинюю или бурую окраску в зависимости от содержания SO_3; в чистом серном ангидриде нерастворим.

Литература. Vogel, Partington J. R., J. chem. Soc. (London), 127, 1514 (1925); Wohler L., Wegwitz O., Z. anorg. Chem., 213, 129 (1933).

ЧЕТЫРЕХОКИСЬ СЕРЫ (ТЕТРАОКСИД СЕРЫ)

SO_4

$$SO_2 + O_2 = SO_4$$
$$64{,}06 \quad 32{,}00 \quad 96{,}06$$

Реакция протекает под действием тлеющего электрического разряда. Для получения SO_4 пользуются установкой, изображенной на рис. 150.

Длина каждого колена U-образной разрядной трубки *1* 45 *см* и диаметр 2 *см*. Во время работы

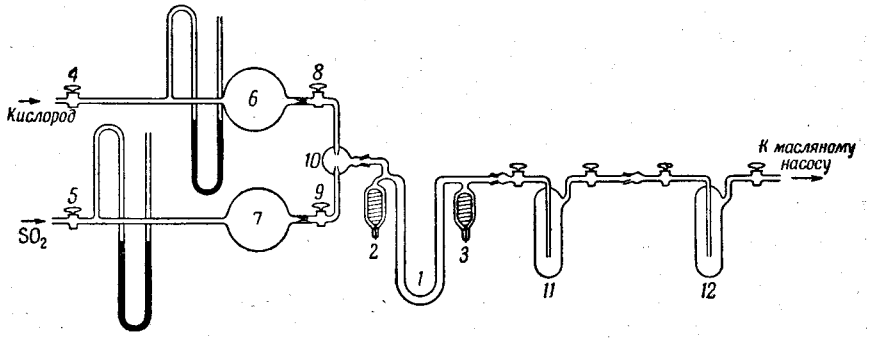


Рис. 150. Получение четырехокиси серы.

трубку охлаждают при помощи вентилятора. Цилиндрические алюминиевые электроды *2* и *3* связаны с трансформатором высокого напряжения (8000 *в*). После того как при помощи масляного насоса в установке создан вакуум, в нее через краны *4* и *5* пропускают тщательно очищенные и высушенные исходные газы. Последние должны быть полностью очищены от примеси азота, иначе при разрядах будут образовываться его окислы. Из колб *6* и *7* эти газы проходят через капилляры и краны *8* и *9*— в шар *10*, где они смешиваются. Соответствующей установкой кранов *8* и *9* в газовой смеси можно получать десятикратный избыток кислорода и одновременно поддерживать давление в правой части установки на постоянном уровне

0,5 *мм* рт. ст., добиваясь устойчивого разряда. В охлаждаемой жидким воздухом ловушке *11* SO_4 вместе с избытком SO_2 осаждаются в виде твердого белого конденсата. Ловушка *12*, также опущенная в жидкий воздух, не пропускает в насос последних остатков SO_2. После работы в течение нескольких часов ток выключают и ловушку *11* медленно доводят при постоянном пропускании кислорода до температуры —30°. При этом испаряются SO_2 и остатки предположительно еще задержавшегося в ловушке озонированного кислорода. Твердый белый остаток представляет собой чистую SO_4. Выход после шестичасового действия разряда достигает приблизительно 0,1 *г*.

Свойства. Белое кристаллическое вещество, устойчивое только ниже —5°; сильный окислитель.

При нагревании выше —5° разлагается, отщепляя кислород, при 3° плавится с образованием маслянистых капель. При взаимодействии с водой происходит постепенное разложение с выделением кислорода. Растворима без разложения в безводной H_2SO_4.

Литература. Schwarz R., Achenbach H., Z. anorg. Chem., **219**, 271 (1934).

ХЛОРИСТЫЙ ТИОНИЛ

$SOCl_2$

$$\underset{102,97}{SCl_2} + \underset{80,06}{SO_3} = \underset{118,97}{SOCl_2} + \underset{64,06}{SO_2}$$

Колбу *1* установки, изображенной на рис. 151, наполняют чистым 65%-ным олеумом, а в колбу *2* вносят 100 *г* SCl_2 (см. стр. 193). Колбу *1* медленно нагревают в ванне, наполненной серной кислотой, а колбу *2* охлаждают ледяной водой. Таким образом постепенно перегоняют необходимое для взаимодействия количество SO_3 в колбу с SCl_2. Реакция протекает с выделением SO_2 (под тягой!) и сначала часто сопровождается частичным затвердеванием содержимого колбы. Однако после окончания реакции оно должно снова полностью перейти в жидкое состояние. В случае необходимости содержимое колбы под конец нагревают в течение короткого времени на водяной бане. Затем колбу *1* удаляют, шлиф *3* закрывают и реакционную смесь медленно перегоняют в колонку, защитив ее от проникновения влаги из воздуха (под тягой!). Среднюю фракцию очищают многократной тщательной фракционированной перегонкой с добавлением серы, пользуясь при этом хорошей колонкой до тех пор, пока, наконец, не получится вполне бесцветный, перегоняющийся при 76—77° продукт. Выход достигает приблизительно 80% теоретического.

Свойства. Бесцветная, очень сильно светопреломляющая жидкость с неприятным запахом, напоминающим запах SO_2.

Т. пл. —104,5°; т. кип. 76°. При температуре немного более высокой, чем точка кипения, происходит заметное разложение с образованием S_2Cl_2, SO_2 и хлора. D_4^{20} 1,64.

В воде подвергается гидролизу с образованием SO_2 и HCl. Растворим в бензоле и в хлороформе.

Литература. Michaelis A., Liebigs Ann., **274**, 173 (1893).

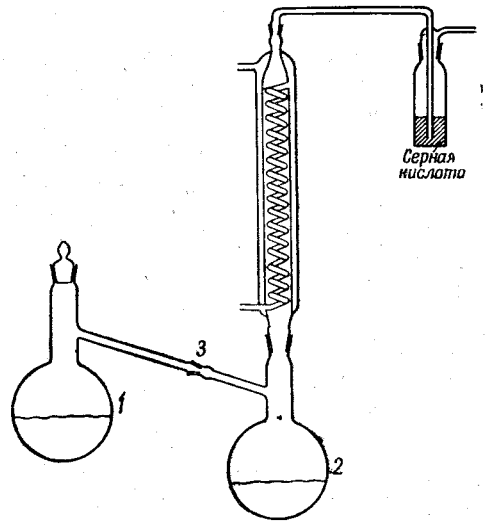


Рис. 151. Получение хлористого тионила.

ХЛОРИСТЫЙ СУЛЬФУРИЛ

SO_2Cl_2

I.
$$\underset{64,06}{SO_2} + \underset{70,91}{Cl_2} = \underset{134,97}{SO_2Cl_2}$$

Реакция протекает очень гладко и почти количественно на поверхности активированного угля, служащего катализатором.

В качестве реакционного сосуда применяют шариковый холодильник, по меньшей мере, с шестью шариками, которые сверху один за другим наполовину неплотно наполняют стеклянной ватой; затем на эту вату наносят слой активированного угля в зернах таким образом, чтобы каждый шарик все же не был доверху заполнен указанными веществами. Холодильник укрепляют в вертикальном положении и конец его при помощи резиновой пробки присоединяют к подставленной колбе для отсасывания (емкостью 500—1000 *мл*), к которой, в свою очередь, присоединяют трубку с хлористым кальцием для защиты от влаги из воздуха. По возможности пользуются хлором и сернистым ангидридом из стальных баллонов,

потому, что в этом случае легче всего на длительное время установить постоянную скорость истечения. Каждый из газов пропускают для высушивания через промывную склянку с серной кислотой, которая одновременно служит и для подсчета пузырьков; затем через тройник газы вместе пропускают в плоскодонную колбу, в которой они полностью перемешиваются друг с другом. После вытеснения всего воздуха газоотводную трубку, выходящую из этой колбы, прочно присоединяют при помощи резиновой пробки к верхнему концу реакционной трубки, сильно охлаждаемой снаружи водопроводной водой. При подаче газов в каждую из промывных склянок со скоростью 3—4 пузырьков в секунду, в колбу для отсасывания через 20—30 мин. начинают падать первые капли SO_2Cl_2 (однако начало реакции можно ускорить, смочив в незначительной степени насадку самого верхнего шарика несколькими миллилитрами SO_2Cl_2). Начиная с этого момента, каждый час образуется около 150 *мл* SO_2Cl_2. Это количество можно еще увеличить, повысив скорость подачи газов. Образующийся продукт очень чист, и его достаточно перегнать еще только один раз при атмосферном давлении (выход при этом уменьшается лишь в весьма незначительной степени).

II. $$\underset{233,06}{2HSO_3Cl} = \underset{134,97}{SO_2Cl_2} + \underset{98,08}{H_2SO_4}$$

Обыкновенную стеклянную трубку для проведения реакций при высоком давлении наполняют наполовину чистой хлорсульфоновой кислотой (о получении ее см. ниже); затем, как обычно, эту трубку запаивают и нагревают ее содержимое в парафиновой или масляной бане в течение 20 час. при 200—210°. Полученная жидкость, первоначально прозрачная как вода, после охлаждения окрашивается в зелено-желтый цвет. После вскрытия трубки (с соблюдением обычных предосторожностей) жидкость быстро переливают в колбу и перегоняют ту ее часть, которая переходит до 110°. Этот погон перегоняют затем еще раз на водяной бане, причем собирают фракцию до 73°, состоящую главным образом из SO_2Cl_2. Для очистки от примеси HSO_3Cl и H_2SO_4 продукт выливают в наполненную кусками льда делительную воронку, в течение короткого времени встряхивают ее и отделяют нижний мутный маслянистый слой. Этот слой высушивают в течение некоторого времени в эксикаторе над фосфорным ангидридом и, наконец, еще раз подвергают фракционированной перегонке на водяной бане при нормальном давлении. Средний погон, отходящий между 69 и 70°, представляет собой чистый SO_2Cl_2. Выход около 40%.

Свойства. Бесцветная легкоподвижная жидкость; при длительном стоянии в результате частичного разложения окрашивается в слабожелтый цвет; немного дымит на воздухе; имеет чрезвычайно резкий запах. Т. пл.—54,1°; т. кип. 69,2°. D_4^{20} 1,667.

Постепенно разлагается водой с образованием H_2SO_4 и HCl; при взаимодействии со щелочами иногда происходит разложение, сопровождающееся взрывом. Растворим в бензоле и толуоле.

Литература. I. Meyer J., Angew. Chem., 44, 41 (1931); Danneel H., ibid., 39, 1553 (1926). II. Behrend P., J. prakt. Chem., 15, 23 (1877).

ХЛОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА HSO_3Cl

$$\underset{80,06}{SO_3} + \underset{36,47}{HCl} = \underset{116,53}{HSO_3Cl}$$

Круглодонную колбу, закрытую резиновой пробкой с тремя отверстиями, наполовину заполняют олеумом с возможно более значительным содержанием SO_3. Через одно из отверстий пробки пропускают до дна колбы газоподводящую трубку, во второе отверстие вставляют термометр, а в третье—дестилляционную трубку, окруженную охлаждающей рубашкой и заканчивающуюся хлоркальциевой трубкой. В начале работы колбу наклоняют, чтобы холодильник находился в наклонном кверху положении и, следовательно, все вещества, конденсирующиеся при реакции, стекали обратно в реакционный сосуд. Через олеум при комнатной температуре пропускают медленный ток тщательно высушенного HCl (см. на стр. 151) до тех пор, пока газ уже не перестанет поглощаться жидкостью. Затем холодильник снова возвращают в нормальное положение и содержащуюся в колбе жидкость перегоняют в токе HCl без доступа влаги из воздуха. Погон, переходящий между 145 и 160°, подвергают фракционированной перегонке таким же путем в заранее тщательно очищенной установке со шлифами. Только при полном отсутствии органических веществ (резины, пробки, пыли и т. п.) можно получить бесцветный, остающийся в течение долгого времени устойчивым дестиллят. Точка кипения чистой средней фракции находится в интервале 151—152°. Выход из расчета на количество содержащегося в олеуме SO_3 почти количественный.

Продукт содержит в результате небольшого разложения при нагревании некоторое количе-

ство растворенных HCl и SO_3, а также следы продуктов последующих реакций—SO_2, хлора, SO_2Cl_2 и H_2SO_4. Совершенно чистую HSO_3Cl можно получить путем последующей фракционированной кристаллизации при охлаждении жидким воздухом без доступа влаги из наружной атмосферы (подробности см. в оригинальной литературе).

Свойства. Бесцветная во влажном воздухе сильно дымящая жидкость резкого запаха.

Т. пл. —80°; т. кип. 152°. D^{20} 1,79. В воде бурно разлагается с образованием HCl и H_2SO_4.

Литература. Sanger Ch. R., Riegel E. R., Z. anorg. Chem., **76**, 79 (1912); Beckurts H., Otto R., Ber. dtsch. chem. Ges., **11**, 2058 (1878); Simon A., Kratsch G., Z. anorg. Chem., **242**, 369 (1939).

ХЛОРИСТЫЙ ПИРОСУЛЬФУРИЛ (ПИРОСУЛЬФУРИЛХЛОРИД)

$S_2O_5Cl_2$

$$\underset{160,12}{2SO_3} + \underset{153,84}{CCl_4} = \underset{215,03}{S_2O_5Cl_2} + \underset{98,92}{COCl_2}$$

В литровой стеклянной колбе, снабженной длинным обратным холодильником с надетой на него осушительной трубкой, 300 *г* продажного SO_3 под сильной тягой (образование $COCl_2$!) обливают 572 *г* CCl_4. На холоду протекает лишь слабая реакция. Смесь осторожно нагревают на песчаной бане, пока весь SO_3 не перейдет в раствор и образовавшаяся бурая жидкость не перестанет выделять $COCl_2$. Обыкновенно реакция заканчивается через 2 часа. Затем содержимое колбы медленно перегоняют в колонке без доступа влаги из воздуха (под тягой!) и фракцию, переходящую между 135 и 160°, собирают отдельно. Эта фракция состоит из сырого $S_2O_5Cl_2$, немного загрязненного примесью HSO_3Cl. Для очистки к ней добавляют (охлаждая смесью льда с поваренной солью и энергичном взбалтывании) небольшие куски льда, который быстро подвергает HSO_3Cl гидролизу с выделением HCl, не оказывая в то же время на $S_2O_5Cl_2$ заметного действия. Как только прекращается выделение газа, перестают добавлять лед, жидкость оставляют стоять в течение нескольких часов в охладительной смеси и выливают разделенную на два слоя холодную жидкость в делительную воронку. Поскольку величины удельных весов обеих фаз очень близки, $S_2O_5Cl_2$ собирается либо в виде нижнего, либо в виде верхнего слоя. Добавляя некоторые количества концентрированной серной кислоты или холодной воды, можно, однако, в любом случае достичь перехода продукта в слой, расположенный ниже водного слоя. Отделенный продукт высушивают фосфорным ангидридом и перегоняют при нормальном давлении без доступа влаги из воздуха. Погон, перешедший между 150 и 153°, подвергают после этого вторичной фракционированной перегонке под уменьшенным давлением. Выход около 240 *г* чистого $S_2O_5Cl_2$.

Свойства. Бесцветная легкоподвижная жидкость с характерным запахом; слегка дымит на влажном воздухе и мутнеет с выделением серной кислоты.

Т. пл. —37°; т. кип. 152—153° (с незначительным разложением); при длительном кипячении с обратным холодильником или при нагревании до 250° происходит диссоциация на SO_3, SO_2 и хлор. D_4^{20} 1,84; D_4^0 1,87. $S_2O_5Cl_2$ разлагается водой (особенно при нагревании) с образованием H_2SO_4 и HCl.

Литература. Prandtl W., Borinski P., Z. anorg. Chem., **62**, 24 (1909); Sanger Ch. R., Riegel E. R., ibid., **76**, 79 (1912).

БРОМИСТЫЙ ТИОНИЛ (ТИОНИЛБРОМИД)

$SOBr_2$

I. $$\underset{118,97}{SOCl_2} + 2\underset{80,92}{HBr} = \underset{207,89}{SOBr_2} + 2\underset{36,47}{HCl}$$

В колбу со шлифами емкостью 150 *мл*, снабженную впаянной сбоку и доходящей до дна колбы газоподводящей трубкой и обратным холодильником с осушительной хлоркальциевой трубкой, наливают 50 *мл* чистого $SOCl_2$ (см. стр. 197). Затем при охлаждении льдом в течение 12 час. пропускают умеренный ток тщательно высушенного бромистого водорода. Содержимое колбы постепенно окрашивается в красноватый цвет. После окончания реакции продукт подвергают перегонке из установки со шлифами при 62 *мм* рт. ст. При этом между 69 и 70° переходит около 50 *мл* сырого $SOBr_2$, окрашенного в оранжево-красный цвет. Этот продукт подвергают затем перегонке при 20 *мм* рт. ст.; точка кипения чистого вещества, окрашенного в оранжево-желтый цвет, 48°. Выход почти количественный.

Продукт сохраняют в запаянных ампулах или в склянках с очень хорошо притертыми пробками.

Другой метод получения. II. $SOBr_2$ можно получить действием SO_2 на бром в присутствии PCl_3. В смесь 138 *г* PCl_2 и 160 *г* брома пропускают при охлаждении 64 *г* SO_2. Выход после фракционированной перегонки 180 *г*.

Свойства. Оранжево-желтая жидкость; при длительном стоянии медленно разлагается с образованием SO_2, брома и S_2Br_2 с одновременным переходом окраски в красный цвет; продукт очень чувствителен к действию влаги.

Т. пл. —49,5°. Обладает слабой устойчивостью при нагревании, а поэтому его можно перегонять только в вакууме. D^{20} 2,685.

В воде подвергается гидролизу с образованием HBr и SO_2. Растворим в сероуглероде, бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Литература. I. Inorganic Syntheses, vol. I., New York—London, 1939, p. 113; Mayers H. A., Partington J. R., J. Chem. Soc. (London), 1926, 2594; Govaert F., Hansen M., Natuurwet. Tijdschr., **20**, 77 (1938).

II. Герм. пат. 665061 (1936) I.G. Farbenindustrie.

ПЕРОКСИМОНОСЕРНАЯ КИСЛОТА

H_2SO_5

$$HSO_3Cl + H_2O_2 = H_2SO_5 + HCl$$
$$116{,}53 \quad 34{,}02 \quad 114{,}08 \quad 36{,}47$$

В чистую хлорсульфоновую кислоту (см. стр. 198), хорошо охлаждаемую холодильной смесью, медленно вносят немного больше чем теоретически вычисленное количество 100%-ной или, по крайней мере, почти безводной H_2O_2 (получение ее см. на стр. 91 и сл.). При этом происходит энергичное выделение HCl. После введения всей перекиси водорода и прекращения выделения газа реакционную смесь постепенно нагревают и затем при помощи водоструйного насоса производят отсасывание растворенного и еще выделяющегося HCl. Перед отсасыванием смесь нельзя оставлять стоять в течение слишком продолжительного времени, так как H_2SO_5 при длительном взаимодействии окисляет HCl с образованием хлора или в соответствующих случаях окислов хлора. Затем жидкости дают кристаллизоваться в хорошо закрывающейся колбе. Если по прошествии некоторого времени она при обыкновенной температуре не затвердеет, ее помещают в охлаждающую смесь. Выделившиеся кристаллы через 12 час. отделяют от маточного раствора, быстро фильтруя через нуч, снабженный стеклянной пористой пластинкой, или центрифугируя в приспособлении, изображенном на рис. 95 (см. стр. 91). Совершенство этого отделения обусловливает и степень чистоты продукта, которая обыкновенно соответствует 94—97%-ной. В качестве примесей в препарате содержатся небольшое количество $H_2S_2O_8$ и следы хлора. Путем осторожного переплавления вещество поддается дальнейшей очистке. Выход 50—70%. Из маточного раствора удается получить еще небольшое дополнительное количество. Работа с большими количествами H_2SO_5 небезопасна. Местное перегревание, например при добавлении воды, может обусловить разложение, сопровождающееся взрывом. Поэтому всегда необходимо работать в защитных очках.

Синонимы. Сульфомононадкислота, мононадсерная кислота, кислота Каро.

Свойства. Бесцветные прекрасно образованные кристаллы. Гигроскопичное вещество, в чистом состоянии устойчивое в течение нескольких дней с небольшой потерей активного кислорода; затем при понижении чистоты препарата происходит все более и более ускоряющееся разложение. Сильный окислитель.

Т. пл. 45° (со слабым разложением).

Небольшие количества растворяются в ледяной воде без выделения кислорода и без гидролиза; при более значительных количествах и в воде комнатной температуры образуются H_2O_2 и H_2SO_4.

Легко растворима в спирте и эфире.

Литература. D'Ans J., Friederich W., Ber. dtsch. chem. Ges., **43**, 1880 (1910); Z. anorg. Chem., **73**, 325 (1912).

НАДСЕРНАЯ КИСЛОТА (ПЕРОКСИДИСЕРНАЯ КИСЛОТА)

$H_2S_2O_8$

I.
$$2HSO_3Cl + H_2O_2 = H_2S_2O_8 + 2HCl$$
$$233{,}06 \quad 34{,}02 \quad 194{,}14 \quad 72{,}94$$

Чистую хлорсульфоновую кислоту (см. стр. 198) медленно обрабатывают при сильном охлаждении необходимым для реакции количеством 100%-ной H_2O_2 (о получении ее см. на стр. 91 и сл.). Реакция протекает с выделением HCl, продолжающимся еще в течение долгого времени после прибавления всей H_2O_2. По прекращении выделения газа смесь постепенно нагревают и откачивают растворенный и еще продолжающий образовываться HCl водоструйным насосом. Жидкость оставляют стоять в закрытой колбе; в большинстве случаев через некоторое время она медленно затвердевает при комнатной температуре. Охлаждением и внесением затравки можно ускорить кристаллизацию. Во время кристаллизации выделение HCl снова становится энергичным, так как в маточном растворе накопляются HSO_3Cl и H_2SO_5. Приблизительно через 12 час. твердую кислоту быстро отфильтровывают через стеклянную пористую пластинку или отделяют путем центрифугирования при помощи приспособления, изображенного на рис. 95 (см. стр. 91). Степень чистоты 92—98%. Выход 60% теоретического. Из маточного раствора можно путем более сильного охлаждения получить еще некоторое количество неочищенной фракции.

II. Водные растворы $H_2S_2O_8$ можно получить электролизом раствора концентрированной H_2SO_4 при высокой плотности тока и при низкой температуре. Подробности см. в оригинальной литературе.

Синоним. Динадсерная кислота.

Свойства. Бесцветное мелкокристаллическое вещество с запахом озона. В высшей степени гигроскопична. В чистом состоянии в течение многих недель устойчива лишь с незначительной потерей активного кислорода; в неочищенном виде значительно менее устойчива. Сильный окислитель.

Т. пл. 65° (с разложением).

Растворяется в воде с шипением, при этом в значительной степени происходит реакция с образованием H_2SO_5 и H_2O_2; без разложения растворяется в спирте, плохо растворяется в эфире.

Литература. I. D'Ans J., Friederich W., Ber. dtsch. chem. Ges., **43**, 1880 (1910); Z. anorg. Chem., **73**, 325 (1912).

II. Elbs K., Schönherr O., Z. Elektrochem., **2**, 245 (1895).

ПЕРСУЛЬФАТ АММОНИЯ

(ПЕРОКСИДИСУЛЬФАТ АММОНИЯ)

$(NH_4)_2S_2O_8$

Персульфат аммония получают путем анодного окисления насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$ по реакции

$$\underset{264,29}{2(NH_4)_2SO_4} - 2e = \underset{228,21}{(NH_4)_2S_2O_8} + 2NH_4^+$$

В полулитровый стакан емкостью 500 *мл* вставляют глиняную ячейку Пукалла емкостью 130—150 *мл* такой же высоты, как стакан. Эту глиняную ячейку окружают свинцовым змеевиком, одновременно служащим как катодом, так и охладителем. Припаянная медная проволока обеспечивает подвод тока. В середину глиняной ячейки подвешивают в качестве анода прокаленную перед работой спираль из платиновой проволоки диаметром 0,05 *см*. В качестве катодной жидкости применяют смесь равных по весу количеств концентрированной H_2SO_4 и воды; анодное пространство заполняют насыщенным при 10° и не содержащим железа раствором $(NH_4)_2SO_4$ [76,3 *г* $(NH_4)_2SO_4$ в 100 *г* воды].

После начала охлаждения электроды через добавочное сопротивление и амперметр соединяют с источником тока напряжением 12—14 *в*; электролиз проводят при токе 2,5 *а* и возможно более низкой температуре электролитов. На аноде наблюдается незначительное выделение кислорода. Одновременно ощущается запах озона. Через 4—6 час. в глиняной ячейке выделяется белый кристаллический осадок $(NH_4)_2S_2O_8$. Электролиз продолжают в течение еще некоторого времени и затем производят быстрое отсасывание соли на стеклянной пористой пластинке. Отжимая на глиняных тарелочках, препарат тщательно очищают от захваченного им маточного раствора. Продукт содержит еще несколько процентов сульфата. Для очистки его перекристаллизовывают из возможно меньшего количества воды, растворяя соль при 40° и затем охлаждая раствор на льду. Чистое вещество (проба хлористым барием должна давать отрицательную реакцию на ион SO_4^{2-}) очищают еще раз на глиняных тарелочках и в заключение высушивают в эксикаторе. Выход после 10-часового электролиза 33 *г*.

Насыщенный персульфатом аммония маточный раствор анолита можно снова обработать сернокислым аммонием и подвергнуть электролизу. При более значительной продолжительности опыта католит постепенно нейтрализуется ионом NH_4^+, а поэтому его следует время от времени подвергать испытанию при помощи бумажки для измерения pH и своевременно заменять свежей кислотой. Через 3—4 часа можно получить дополнительно 20—40 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$.

Свойства. Бесцветные кристаллы в виде табличек или призм. В чистом сухом состоянии устойчив в течение многих месяцев; в присутствии влаги разлагается с постепенным выделением кислорода, содержащего озон; отличается сильным окислительным действием.

При нагревании продукт распадается с выделением кислорода и образованием $(NH_4)_2S_2O_7$. D 1,98.

Растворимость: при 0° 58,2 *г*, при 15,5° 74,8 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$ в 100 *г* воды. Раствор разлагается медленно, при более высокой температуре быстро, с выделением кислорода и образованием NH_4HSO_4. Кристаллизуется в моноклинной системе; пространственная группа C_5^2h.

Литература. Müller E., Elektrochemisches Praktikum, 7 Aufl., Dresden—Leipzig, 1947, S. 212; Elbs K., J. prakt. Chem., [2] 48, 185 (1893).

ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ

(ПЕРОКСИДИСУЛЬФАТ КАЛИЯ)

$K_2S_2O_8$

Персульфат калия получают электролитическим окислением насыщенного раствора $KHSO_4$:

$$\underset{272,34}{2KHSO_4} - 2e = \underset{270,32}{K_2S_2O_8} + 2H^+$$

В качестве сосуда для электролиза применяют батарейный стакан емкостью 500 *мл*, вставленный в сосуд большего размера с трубками для подведения и отвода воды, при помощи которых его можно подвергать интенсивному охлаждению проточной водой. В середину ванны подвешивают анод из блестящей платиновой пластинки, одна сторона которой имеет поверхность 1,4×4 *см*. Параллельно этому аноду на расстоянии 1,5 *см* от него по обе стороны

расположены два платиновых сетчатых электрода, служащих катодами; поверхность каждого из них составляет 15 $см^2$.

В начале работы анод подвергают прокаливанию и сосуд наполняют разбавленной серной кислотой, насыщенной растворенным в ней $KHSO_4$. Затем электроды присоединяют через добавочное сопротивление и амперметр к источнику тока напряжением 8—12 *в*. Анодная плотность тока должна быть 0,48 $а/см^2$ (при указанной поверхности анода сила тока 5,3 *а*). Раствор подвергают электролизу в течение нескольких часов при сильном внешнем охлаждении. Температура электролита не должна превышать 7°. Через 10—15 мин. жидкость начинает становиться мутной в результате выделения $K_2S_2O_8$. Постепенно соль накапливается на дне сосуда в виде белого рыхлого очень мелкокристаллического осадка. Его сильно отсасывают на стеклянной пористой пластинке и промывают небольшим количеством воды. Незначительные количества содержащейся в нем серной кислоты удаляют многократной перекристаллизацией из теплой воды с температурой 30°. Чистое вещество (проба хлористым барием должна давать отрицательную реакцию на ион SO_4^{2-}) высушивают, отжимая на глиняных тарелочках, а затем еще в эксикаторе над концентрированной серной кислотой или хлористым кальцием. Выход после трехчасового электролиза 27 *г* (выход по току 34%).

Свойства. Бесцветные кристаллы в виде призм или табличек; только в совершенно сухом состоянии устойчивы в течение длительного времени; разлагаются во влажном воздухе с образованием $KHSO_4$. $K_2S_2O_8$ сильный окислитель; при нагревании выделяет кислород. D 2,477.

Растворимость: при 0° 1,62 *г*, при 10° 2,6 *г*, при 20° 4,49 *г*, при 30° 7,19 *г* $K_2S_2O_8$ в 100 *г* воды. При длительном стоянии раствор разлагается с выделением кислорода и образованием $KHSO_4$.

Кристаллизуется в триклинной системе; пространственная группа C_i^1.

Литература. Müller E., Friedberger O., Z. Elektrochem., 8, 230 (1902).

СУЛЬФОКСИЛАТ КОБАЛЬТА

$CoSO_2 \cdot 3H_2O$

$$Co(CH_3COO)_2 + Na_2S_2O_4 = CoS_2O_4 + NaCH_3COO$$

$(\cdot 4H_2O)$

248,98 174,10

$$CoS_2O_4 \xrightarrow{NaHCO_3} CoSO_2 \cdot 3H_2O + SO_2$$

177,5 64,06

К раствору 10 *г* $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ в 60 *мл* воды добавляют 10,2 *г* твердого $Na_2S_2O_4$* ($Co : Na_2S_2O_4 = 1 : 1{,}5$) при пропускании сильного тока азота, не содержащего кислорода. Затем небольшими частями добавляют постепенно раствор 3,5 *г* $NaHCO_3$ в 50 *мл* воды ($Co : NaHCO_3 = 1 : 1{,}1$). При этом раствор соли кобальта окрашивается в красно-бурый цвет и выпадает бурый мелкокристаллический осадок $CoSO_2 \cdot 3H_2O$ при одновременном выделении двуокиси углерода. Этот осадок быстро отсасывают в атмосфере азота, промывают водой, спиртом и эфиром и высушивают на глиняных тарелочках в эксикаторе, в котором после вытеснения воздуха газообразным азотом создают вакуум.

Свойства. Бурый порошок. Разлагается под действием кислорода воздуха; при нагревании разлагается с выделением сульфида кобальта. Растворим в аммиаке, пиридине и этилендиамине с образованием растворов глубокого темнокрасного цвета.

Литература. Scholder R., Denk G., Z. anorg. Chem., 222, 17 (1935).

ДИТИОНИТ НАТРИЯ

$Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$

Дитионит натрия получают путем высаливания водного раствора продажного $Na_2S_2O_4$.

В атмосфере инертного газа в не содержащей воздуха дестиллированной воде растворяют возможно более высокопроцентный $Na_2S_2O_4$ до образования 20—25%-ного раствора и фильтруют этот раствор без доступа воздуха. Затем на каждые 100 *мл* взятой воды быстро добавляют по 30 *г* мелкоистертого NaCl и тотчас же сильно встряхивают раствор. Приблизительно через полминуты выпадает дигидрат в виде густой белой кашеобразной массы кристаллов. После этого производят отсасывание раствора без доступа воздуха, промывают осадок насыщенным раствором хлористого натрия, затем водным и, наконец, безводным ацетоном. Кристаллы высушивают на глиняных тарелочках в эксикаторе; из последнего предварительно вытесняют азотом воздух, а затем создают в нем вакуум. Для высаливания можно применять также $NaHSO_3$, NaOH, $NaNO_2$, CH_3COONa, $MgCl_2$, $CaCl_2$ или $ZnCl_2$.

Дигидрат вследствие своей весьма сильной склонности к разложению не получил практического применения; безводный же $Na_2S_2O_4$ широко применяется в качестве восстановителя в красильном деле, для получения ронгалита и в качестве поглотителя кислорода.

* Приведенные данные относятся к 100%-ному $Na_2S_2O_4$; продажные препараты содержат обыкновенно лишь 90—95%.

Синонимы. Старое название—гипосульфит натрия; в технике неправильно называется также гидросульфитом натрия.

Свойства. Мол. вес 192,13.

Бесцветные игольчатые кристаллы, весьма чувствительные к действию воздуха и способные разлагаться, особенно во влажном состоянии с образованием $Na_2S_2O_5$ и $Na_2S_2O_3$. Сильный восстановитель.

При нагревании распадаются на $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 и SO_2.

Легко растворим в воде (при 20° 21,8 *г* $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ в 100 *мл* воды). Нерастворим в этиловом спирте.

Литература. Jellinek K., Z. anorg. Chem., **70**, 93 (1911).

ДИТИОНИТ ЦИНКА

ZnS_2O_4

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$
$$65{,}38 \quad 128{,}13 \quad 193{,}51$$

В качестве реакционного сосуда применяют двухлитровую круглодонную колбу с припаянной к ней боковой доходящей до дна газоподводящей трубкой. К колбе присоединена насадка Аншютца, через одно отверстие которой проходит изолированная ртутным затвором мешалка. Другое отверстие насадки закрыто резиновой пробкой с отверстием, в которое вставлен тампон из ваты. Таким путем в колбе непрерывно поддерживают избыточное давление SO_2.

В колбу вносят 750 *мл* этилового спирта, 250 *мл* воды и 270 *г* тонкоизмельченной по возможности чистой цинковой пыли. Затем при 60° через смесь при энергичном перемешивании пропускают 470 *г* чистого SO_2. Через короткое время начинается экзотермическая реакция с выделением пасты, состоящей из крупнокристаллического ZnS_2O_4. По окончании реакции продукту дают охладиться и затем быстро производят отсасывание из него жидкости в сильном токе водорода. Кристаллы промывают высокопроцентным этиловым спиртом и высушивают в вакууме при 60—70°. Для промывания можно применить также ацетон. Выход почти количественный, однако он в существенной степени зависит от качества примененной цинковой пыли. Эту пыль можно предварительно активировать путем обработки ее весьма разбавленным раствором $AgNO_3$.

Синоним. Старое название: гипосульфит цинка; в технике препарат часто называется гидросульфитом цинка.

Свойства. Белый кристаллический порошок; запах похож на запах SO_2, так как при стоянии на воздухе он распадается с выделением SO_2. Сильный восстановитель.

Легко растворим в воде (приблизительно в соотношении 1 : 7); проявляет значительную склонность к образованию пересыщенных растворов.

Литература. Герм. пат. 218192 (1907) Badische Anilin- und Sodafabrik; Chem. Ztg. Rep., **31**, 324 (1907).

ДИТИОНОВАЯ КИСЛОТА

$H_2S_2O_6$

$$BaS_2O_6 + H_2SO_4 = H_2S_2O_6 + BaSO_4$$
$$(\cdot 2H_2O)$$
$$333{,}48 \quad 98{,}06 \quad 162{,}12 \quad 233{,}42$$

Дитионовую кислоту можно получить лишь в виде разбавленного водного раствора.

Раствор $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$ (см. стр. 204) в воде обрабатывают точно необходимым для реакции количеством разбавленной H_2SO_4; отфильтрованная проба жидкости не должна давать осадка ни с H_2SO_4, ни с $BaCl_2$. Затем отфильтровывают выделившийся $BaSO_4$ и раствор упаривают при комнатной температуре в вакууме над фосфорным ангидридом, пока удельный вес не повысится до значения 1,347. Дальнейшее концентрирование приводит к разложению кислоты.

Свойства. Водный раствор кислоты бесцветен и не имеет запаха. При более сильном концентрировании или при нагревании происходит разложение с образованием H_2SO_4 и SO_2.

Литература. Welter, Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys., 10, 312 (1819).

ДИТИОНАТ НАТРИЯ

$Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$

I.
$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$$
$$86{,}93 \quad 128{,}12$$
$$MnS_2O_6 + Na_2CO_3 = Na_2S_2O_6 + MnCO_3$$
$$(\cdot 2H_2O)$$
$$105{,}99 \quad 242{,}10 \quad 114{,}94$$

В однолитровой круглодонной колбе (через горло которой проходят мешалка, термометр и доходящая до дна колбы газоподводящая трубка) 500 *мл* воды при охлаждении льдом насыщают тщательно очищенным SO_2. Затем при сильном перемешивании, продолжая пропускать SO_2, в колбу вносят в течение 2,5—3 час. 80 *г* растертой в мелкий порошок по возможности высокопроцентной MnO_2 порциями по 1—2 *г*; температуру реакционной смеси следует поддерживать не выше 10°. После добавления всей MnO_2 перемешивание продолжают до тех пор, пока окраска системы не перестанет изменяться. Избыток SO_2 отсасывают в вакууме

при легком нагревании (до 40°). Затем студенистый остаток отфильтровывают и промывают теплой водой.

Объединенный с промывной водой фильтрат прежде всего, помешивая, обрабатывают при 35—40° твердым углекислым барием до прекращения выделения двуокиси углерода; затем в течение 10 мин. продолжают перемешивание и, наконец, смесь нейтрализуют по лакмусу твердым $Ba(OH)_2$. Чтобы проверить, все ли ионы SO_4^{2-} и SO_3^{2-} отделены от раствора в виде бариевых солей, отфильтрованную пробу жидкости обрабатывают разбавленным раствором HCl и раствором $BaCl_2$. Если при этом снова образуется осадок, то в горячий насыщенный раствор добавляют еще $Ba(OH)_2$; это испытание время от времени повторяют. При получении отрицательной реакции на ионы SO_4^{2-} и SO_3^{2-} осадок отсасывают и промывают 50 *мл* воды.

В нагретый до 35° фильтрат, сильно перемешивая его, медленно, порциями по 1—2 *г* добавляют около 65 *г* Na_2CO_3; при этом температуру повышают до 45°. Как только проводимая в процессе работы проба раствора на лакмусовую бумажку покажет стойкую явственно щелочную реакцию, добавление Na_2CO_3 прекращают, теплую жидкость отсасывают и осадок промывают 150 *мл* воды, нагретой до 50° и содержащей небольшое количество Na_2CO_3. Фильтрат снова пробуют на лакмус, в случае необходимости добавляют еще Na_2CO_3 и фильтруют. Раствор снова сильно упаривают на водяной бане и отбрасывают выделившийся в начале выпаривания осадок. Затем раствор оставляют стоять в течение некоторого времени при 10°. Выделившийся осадок $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ подвергают сильному отсасыванию (осадка не промывать!) и высушивают, отжимая на глиняных тарелочках. Слишком значительное упаривание обусловливает загрязнение примесью Na_2CO_3. Выход 88%, считая на взятую в реакцию MnO_2.

II. а) $$\underset{(\cdot 2H_2O)}{BaS_2O_6} + Na_2CO_3 = \underset{(\cdot 2H_2O)}{Na_2S_2O_6} + BaCO_3$$
$$333{,}48 \qquad 105{,}99 \qquad 242{,}1 \qquad 197{,}37$$

б) $$\underset{(\cdot 2H_2O)}{BaS_2O_6} + Na_2SO_4 = \underset{(\cdot 2H_2O)}{Na_2S_2O_6} + BaSO_4$$
$$333{,}48 \qquad 142{,}04 \qquad 242{,}10 \qquad 233{,}42$$

Горячий раствор $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$ обрабатывают необходимым для реакции количеством Na_2CO_3 (или Na_2SO_4), также растворенным в горячей воде. После многочасового кипячения смесь отфильтровывают от выделившегося осадка и раствор упаривают. Выделение и высушивание кристаллов проводят, как указано при описании метода I.

Свойства. Бесцветные, прозрачные как вода кристаллы, очень устойчивые на воздухе. При нагревании от 60 до 100° они выделяют кристаллизационную воду; выше 200° происходит количественное разложение продукта на Na_2SO_4 и SO_2. *D* 2,19.

Продукт легко растворим в воде (при 0° растворяются 6,05 вес. %, при 20° 13,39 вес. %, при 30° 17,32 вес. % соли); нерастворим в спирте.

Литература. I. Inorganic Syntheses, vol. II, New York—London, 1946, p. 170.

II. de Baat W. C., Rec. trav. chim., **45**, 237 (1926).

ДИТИОНАТ БАРИЯ

$BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$

$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$$
$$86{,}93 \qquad 128{,}12$$

$$MnS_2O_6 + \underset{(\cdot 2H_2O)}{Ba(OH)_2} = \underset{(\cdot 2H_2O)}{BaS_2O_6} + Mn(OH)_2$$
$$215{,}05 \qquad 207{,}36 \qquad 333{,}48 \qquad 88{,}93$$

По методу, описанному при изложении синтеза $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ (см. выше), из сернистой кислоты и MnO_2 получают раствор MnS_2O_6. Профильтрованный прозрачный раствор нагревают до 25—40° и добавляют к нему при помешивании в течение 30 мин. 160 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Затем смесь перемешивают еще в течение 30 мин., нагревают до 65—75° и при сильном механическом перемешивании добавляют еще основания до получения сильнощелочного раствора. Затем смесь нагревают при перемешивании еще в течение 30 мин. Выделившуюся гидроокись отфильтровывают в горячем состоянии и промывают 300 *мл* воды, содержащей $Ba(OH)_2$ и нагретой до 65°. Фильтрат, объединенный с промывными жидкостями, снова испытывают на присутствие сильной щелочи и в необходимых случаях к нему добавляют $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и снова фильтруют. Через фильтрат пропускают двуокись углерода, чтобы удалить избыток основания в виде карбоната, и затем снова фильтруют раствор. Полученный раствор упаривают на водяной бане приблизительно до 50 *мл* и дают ему охладиться до начала кристаллизации. Выделившийся $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$ возможно лучше отсасывают (не промывают!) и очищают, отжимая на глиняных тарелочках от удерживаемого им маточного раствора. Из этого раствора, прибавив 75 *мл* этилового спирта, можно получить дополнительное количество соли. Выход 73%, считая на взятую в реакцию MnO_2.

Свойства. Бесцветные моноклинные призматические кристаллы, устойчивые к действию воздуха. При нагревании до 120° происходит выделение кристаллизационной воды; начиная от 140° происходит заметное разложение с выделением SO_2 и образованием $BaSO_4$. Легко растворим в воде (при 0° растворяется 7,86 вес. %, при 20° 15,75 вес. %, при 30° 19,86 вес. % соли). В спирте не растворяется.

Литература. Inorganic Syntheses, vol. II, New York—London, 1946, p. 170.

ТРИТИОНОВАЯ КИСЛОТА

$H_2S_3O_6$

I. $K_2S_3O_6 + 2HClO_4 = H_2S_3O_6 + 2KClO_4$
270,38 200,94 194,20 277,12

II. $K_2S_3O_6 + H_2SiF_6 = H_2S_3O_6 + K_2SiF_6$
270,38 144,09 194,18 220,29

Тритионовую кислоту можно получить лишь в виде разбавленного водного раствора.

Небольшие порции насыщенного на холоду раствора $K_2S_3O_6$ (см. ниже) медленно обрабатывают эквивалентными количествами содержащей воду хлорной или кремнефтористоводородной кислоты. После стояния в течение некоторого времени образовавшийся осадок отфильтровывают. Раствор можно упарить при комнатной температуре над фосфорным ангидридом в вакууме до сиропообразной консистенции. Чересчур сильное концентрирование может привести к разложению кислоты.

Свойства. Водный раствор кислоты бесцветен и не имеет запаха; при высоких концентрациях имеет сиропообразную консистенцию. Кислота медленно разлагается уже при обыкновенной температуре, быстрее — при нагревании или при дальнейшем ее концентрировании с образованием серы, SO_2 и H_2SO_4.

Литература. Langlois, C. R., 10, 461 (1840); C. 1840, 335; Kessler F., Pogg. Ann., 74, 249; C. 1848, 545.

ТРИТИОНАТ КАЛИЯ

$K_2S_3O_6$

I. $2KHSO_3 + SCl_2 = K_2S_3O_6 + 2HCl$
240,34 102,97 270,38 72,94

В 800 *мл* 5 *М* раствора КОН медленно пропускают при охлаждении SO_2 до тех пор, пока состав раствора не будет соответствовать формуле $KHSO_3$(pH~7). Одновременно охлаждают раствор 100 *г* SCl_2 в 1,5 *л* чистого петролейного эфира до —20°. Раствор $KHSO_3$ доводят до —5° и обрабатывают в склянке с притертой пробкой емкостью 3—4 *л* порциями раствора SCl_2 по 200 *мл*. Жидкость при этом окрашивается в желтый цвет, и ее необходимо перед прибавлением каждой новой порции обесцвечивать путем сильного встряхивания. Во время реакции температура реакционной смеси не должна превышать 10°. По окончании добавления SCl_2 раствор оставляют стоять в течение некоторого времени при 0°, чтобы достигнуть полного выделения тритионата. Кристаллическую кашеобразную массу отсасывают, промывают ацетоном и высушивают на глиняных тарелочках при комнатной температуре. Выход составляет 120 *г* почти 86%-ного $K_2S_3O_6$, загрязненного еще примесью KCl и небольшого количества серы. Для перекристаллизации соль растворяют приблизительно в 350 *мл* воды, имеющей температуру 35°, раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования и быстро охлаждают до 0° (более продолжительного нагревания или более высокой температуры следует избегать в связи со способностью $K_2S_3O_6$ к разложению). После этого выделяется 100%-ный $K_2S_3O_6$. Добавлением к маточному раствору равного по объему количества ацетона и повторным охлаждением до 0° можно получить еще дополнительное количество продукта той же степени чистоты. Кристаллы подвергают сильному отсасыванию, промывают ацетоном и высушивают, отжимая на глиняных тарелочках при комнатной температуре. Выход 85 *г* чистого $K_2S_3O_6$.

II. Взаимодействие SO_2 с водным раствором $K_2S_2O_3$.

К 200 *мл* насыщенного при 30° раствора $K_2S_2O_3$ добавляют при хорошем охлаждении водой 20 *мл* насыщенного раствора сернистой кислоты. Появляющееся вначале желтое окрашивание раствора снова исчезает после стояния в течение некоторого времени. Затем повторяют пропускание газообразного SO_2 до сильного пожелтения, оставляют снова стоять до обесцвечивания и продолжают поступать таким образом до тех пор, пока желтая окраска раствора не будет сохраняться продолжительное время. После стояния в течение нескольких часов при температуре около 10° выделившийся сырой продукт, окрашенный в слабожелтый цвет, отсасывают и хорошо промывают спиртом. Для очистки продукт растворяют в небольшом количестве воды, отфильтровывают от суспендированной серы и осаждают чистый $K_2S_3O_6$ в виде блестящих игольчатых кристаллов обработкой фильтрата приблизительно равным количеством спирта. Соль подвергают сильному отсасыванию, промывают спиртом и высушивают при комнатной температуре на глиняных тарелочках.

Свойства. Бесцветные кристаллы, солоновато-горького вкуса; в чистом сухом состоянии устойчивы в течение продолжительного времени.

При нагревании до 30 — 40° происходит быстрое разложение с образованием SO_2, серы и K_2SO_4. D 2,33.

Легко растворим в воде; 100 *г* раствора содержат при 0° 8,14 *г*; при 20° 18,43 *г* $K_2S_3O_6$. Раствор медленно разлагается с образованием $K_2S_4O_6$ и SO_2. Нерастворим в спирте.

Кристаллизуется по типу $K5_1$.

Литература. I. Stamm H., Goehring M., Z. anorg. Chem., 250, 226 (1942).

II. Martin F., Metz L., Z. anorg. Chem., **127**, 83 (1923); Riesenfeld E. H., Josephy E., Grünthal E., ibid., **126**, 281 (1923); Hertlein H., Z. phys. Chem., 19, 287 (1896).

ТЕТРАТИОНОВАЯ КИСЛОТА

$H_2S_4O_6$

$$K_2S_4O_6 + 2H_2C_4H_4O_6 = H_2S_4O_6 + 2KHC_4H_4O_6$$
$$302{,}44 \qquad 300{,}18 \qquad 226{,}26 \qquad 376{,}36$$

Тетратионовую кислоту можно получить только в водном растворе.

К раствору $K_2S_4O_6$ (см. ниже) добавляют точно необходимое по реакции количество концентрированного раствора винной кислоты. Через два дня выделившийся винный камень отфильтровывают и раствор концентрируют при комнатной температуре в вакууме над фосфорным ангидридом.

Свойства. Водный раствор кислоты бесцветен и не имеет запаха. В значительном разведении он может быть нагрет без разложения. При чересчур сильном упаривании или при нагревании в концентрированном состоянии происходит распад с образованием серы, SO_2 и H_2SO_4.

Литература. Debus H., Liebigs Ann., **244**, 76 (1888).

ТЕТРАТИОНАТ КАЛИЯ

$K_2S_4O_6$

I.
$$2H_2SO_3 + S_2Cl_2 = H_2S_4O_6 + 2HCl$$
$$164{,}16 \qquad 135{,}03$$
$$H_2S_4O_6 + 2KOH = K_2S_4O_6 + 2H_2O$$
$$112{,}22 \qquad 302{,}46$$

В склянке с притертой пробкой емкостью 2—3 *л* 750 *мл* воды насыщают сернистым газом при 0°. К образовавшемуся раствору прибавляют при 0° порциями по 100 *мл* (не обращая внимания на то, что может выделиться кристаллический осадок $SO_2 \cdot 6H_2O$) предварительно охлажденный до —15° раствор 75 *г* S_2Cl_2 в 500 *мл* петролейного эфира. При этом жидкость окрашивается в желтый цвет; перед каждым новым добавлением ее следует обесцветить сильным встряхиванием и после этого снова охладить до 0°. После прибавления всего раствора S_2Cl_2 смесь должна еще издавать отчетливо различимый запах SO_2. Петролейный эфир отделяют в делительной воронке, а через водный слой в течение нескольких часов просасывают сильную струю воздуха до исчезновения запаха SO_2. Затем раствор охлаждают до 0° и обрабатывают предварительно охлажденным на льду раствором 150 *г* KOH в 1 *л* водного спирта точно до нейтральной реакции (pH 6—7). Выделившийся $K_2S_4O_6$, содержащий еще около 10% KCl, подвергают отсасыванию и высушивают при комнатной температуре на глиняных тарелочках. Выход около 165 *г*. Для очистки сырой продукт растворяют в 120 *мл* воды, нагретой до 70°, сильно перемешивают, если необходимо, снова быстро нагревают до 60° и быстро фильтруют на воронке для горячего фильтрования. Длительного нагревания или нагревания до температуры выше 60° следует избегать в связи со способностью $K_2S_4O_6$ к разложению. Из фильтрата при охлаждении до 0° выделяется 120 *г* 100%-ного $K_2S_4O_6$. Кристаллы подвергают сильному отсасыванию, промывают 150 *мл* водного спирта и высушивают при комнатной температуре, отжимая на глиняных тарелочках. Из маточного раствора путем добавления промывного спирта можно получить еще около 20 *г* соли 99%-ной чистоты.

II.
$$2K_2S_2O_3 + J_2 = K_2S_4O_6 + 2KJ$$
$$(\cdot 1^2/_3H_2O) \qquad\qquad (\cdot 1^2/_3H_2O)$$
$$410{,}64 \qquad 253{,}82 \qquad 332{,}46 \qquad 322{,}02$$

К охлажденному льдом раствору 26 *г* иода в этиловом спирте, к которому добавлено несколько миллилитров воды, очень медленно по каплям при сильном перемешивании прибавляют водный почти насыщенный раствор 39,5 *г* $K_2S_2O_3 \cdot 1^2/_3H_2O$ (не содержащий сульфата). Происходит моментальная реакция; нерастворимый в этиловом спирте тетратионат выделяется в виде небольших кристаллов. После окончания реакции кристаллы отсасывают и промывают спиртом до тех пор, пока в промывной жидкости уже не будет содержаться иода и иодида. Для очистки соль растворяют в возможно меньшем количестве воды комнатной температуры и снова осаждают спиртом. При этом выделяются совершенно чистые блестящие кристаллики продукта реакции. Их высушивают, сначала отжимая между листами фильтровальной бумаги, а затем в эксикаторе над концентрированной серной кислотой.

Свойства. Бесцветные кристаллы, имеющие форму табличек или призм; в сухом чистом состоянии устойчивы в течение очень продолжительного времени, однако в присутствии $K_2S_2O_3$ или примеси содержащегося в кристаллах маточного раствора разлагаются, распространяя характерный запах.

При прокаливании $K_2S_4O_6$ распадается на K_2SO_4, SO_2 и серу. D 2,29.

Легко растворим в воде; 100 *г* раствора содержат при 0° 12,60 *г*, при 20° 23,18 *г* $K_2S_4O_6$; раствор медленно разлагается на $K_2S_3O_6$ и $K_2S_5O_6$. Нерастворим в абсолютном спирте.

Кристаллизуется в моноклинной системе; пространственная группа C_s^4—C_c.

Литература. I. Stamm H., Goehring M., *Z.* anorg. Chem., **250**, 226 (1942).

II. Martin F., Metz L., Z. anorg. Chem., **127**, 83 (1923); Sander A., Angew. Chem., 28, 273 (1915).

ПЕНТАТИОНОВАЯ КИСЛОТА

$H_2S_5O_6$

$$K_2S_5O_6 + 2H_2C_4H_4O_6 = H_2S_5O_6 + 2KHC_4H_4O_6$$

$(\cdot 1{,}5\ H_2O)$

361,56 300,18 258,35 376,36

Пентатионовую кислоту можно получить только в водном растворе.

Приблизительно 15%-ный раствор $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5H_2O$ (см. ниже) обрабатывают эквивалентным количеством концентрированного раствора винной кислоты и после двухдневного стояния отфильтровывают от выделившегося винного камня. Фильтрат можно немного упарить в вакууме над фосфорным ангидридом при комнатной температуре. При более сильном концентрировании кислота разлагается. Раствор содержит еще некоторое количество винного камня.

Свойства. Водный раствор кислоты бесцветен и не имеет запаха; при обыкновенной температуре он довольно устойчив. При кипячении или при чересчур сильном концентрировании происходит распад на серу, SO_2 и H_2SO_4.

Литература. Debus H., Liebigs Ann., **244**, 76 (1888).

ПЕНТАТИОНАТ КАЛИЯ

$K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5\ H_2O$

I. $$SCl_2 + 2Na_2S_2O_3 \xrightarrow{HCl} Na_2S_5O_6 + 2NaCl$$

$(\cdot 5H_2O)$

102,98 496,46 116,92

$$Na_2S_5O_6 + 2KCH_3COO = K_2S_5O_6 + 2NaCH_3COO$$

$(\cdot 1{,}5H_2O)$

196,28 361,56

В двухлитровой широкогорлой склянке с притертой пробкой 51 *г* SCl_2 растворяют в 200 *мл* CCl_4 и охлаждают до —15°. Одновременно готовят раствор 250 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 400 *мл* воды и ставят его на лед. В третьем сосуде смешивают 200 *мл* 36%-ной соляной кислоты с 200 *мл* воды и также охлаждают раствор до 0°. После этого к раствору SCl_2 быстро и одновременно приливают раствор $Na_2S_2O_3$ и соляную кислоту, закрывают склянку и тотчас же сильно взбалтывают смесь. При этом температура никоим образом не должна подниматься выше 0°. Смесь обесцвечивается почти мгновенно (самое большее через 20 сек.), причем водный слой должен лишь очень слабо мутнеть от выделяющейся серы. Затем тотчас же добавляют около 120 *мл* предварительно охлажденного до 0° 0,3 M раствора $FeCl_3$ до тех пор, пока водная фаза не окрасится в слабожелтый цвет. Появляющаяся временно темная окраска комплексной соли тиосульфата железа (III) быстро исчезает. Водный раствор отделяют в делительной воронке и тотчас же упаривают его как можно быстрее до объема около 170 *мл* при давлении 12 *мм* рт. ст. и температуре водяной бани 35—40°. После отфильтровывания от выделившегося NaCl концентрат обрабатывают по каплям при 0° и при непрерывном сильном перемешивании предварительно охлажденным на льду раствором едкого кали в метиловом спирте (около 20 *г* едкого кали на 100 *мл* метилового спирта). При этом температура никоим образом не должна превышать 10°. На том месте, куда падают капли, образуется некоторое количество бурого гидрата окиси железа, который, однако, сейчас же снова растворяется в кислоте. После того как в качестве промежуточного продукта начнет выделяться черно-зеленая гидроокись (pH~3), прибавление едкого кали прекращают и раствор снова охлаждают до 0°. Выделившуюся кристаллическую кашеобразную массу отсасывают, промывают небольшим количеством ацетона до исчезновения желтоватой окраски и высушивают при комнатной температуре на глиняных тарелочках. Выход 85%-ного $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5H_2O$ (содержащего в виде примеси KCl) 102 *г*. Для перекристаллизации 50 *г* сырого продукта вносят в 100 *мл* 0,5 н. HCl, нагретой до 60°, быстро снова нагревают охладившийся при этом раствор до 50° и фильтруют его через воронку для горячего фильтрования. Прозрачный раствор ставят в чашке на лед. При этом выделяются звездообразные кристаллы 100%-ного $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5H_2O$, которые сильно

отсасывают и после промывания спиртом высушивают на глиняных тарелочках. Выход из всего количества составляет 46 *г*. Из маточного раствора при прибавлении метилового спирта можно выделить еще около 13 *г* 80%-ной соли. II. Пентатионат калия можно получить также и путем приведения во взаимодействие тиосульфата с соляной кислотой в присутствии мышьяковистой кислоты.

К раствору 500 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ («чистого для анализа») в 600 *мл* воды в пятилитровом сосуде приливают 8—10 *г* As_2O_3, растворенной в 50%-ном растворе едкого натра; смесь хорошо перемешивают и охлаждают до —10° (до начала кристаллизации). Затем в один прием приливают 800 *мл* концентрированной соляной кислоты (предварительно охлажденной до —15°) и после хорошего перемешивания смесь отсасывают от выделившегося NaCl через нуч со стеклянной пористой пластинкой (№ 2). Прозрачный фильтрат оставляют стоять в неплотно закрытом сосуде в течение 3—4 суток в комнате с температурой воздуха около 25°; при этом наблюдается обильное выделение серы и As_2S_3. Жидкость отсасывают через фильтр с синей полосой и раствор тотчас же упаривают в стеклянном вакуумном циркуляционном испарителе при 38—40° и 21 *мм* рт. ст. до 200 *мл* (если в лаборатории нет такого испарителя, то концентрирование можно осуществить также и при помощи небольшого масляного насоса при 2—5 *мм* рт. ст., воду конденсируют, охлаждая смесью льда с поваренной солью или смесью, содержащей сухой лед, а насос защищают от паров кислоты путем включения перед ним осушительной колонки с окисью кальция). Отфильтровав выделившийся снова NaCl, концентрат (*D* 1,6) обрабатывают 100 *мл* ледяной уксусной кислоты и охлаждают в высоком однолитровом стакане до —10°. После этого при сильном перемешивании в стакан вносят порциями полученную густую кашеобразную массу из мелких кристаллов KCH_3COO при температуре ниже —2°. Эту кашеобразную массу получают путем растворения 80 *г* KCH_3COO (чистого, расплавленного) в 250 *мл* кипящего абсолютного этилового спирта, охлаждения этого раствора при встряхивании до комнатной температуры и прибавления (также при сильном встряхивании) 50 *мл* ледяной уксусной кислоты. Вследствие сильного измельчения KCH_3COO немедленно же растворяется, а через 0,5—1 мин. происходит самопроизвольное выделение $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5H_2O$. Кристаллы тотчас же отфильтровывают на нуче (в противном случае происходит частичный переход в $K_2S_6O_6$) и промывают несколькими миллилитрами смеси 2 частей ледяной уксусной кислоты и 1 части воды, затем водным спиртом и, наконец, абсолютным этиловым спиртом. Высушивание производят, отжимая продукт на глиняных тарелочках при комнатной температуре. Выход 80—100 *г* очень чистого $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5H_2O$. Из маточного раствора, прилив к нему большое количество этилового спирта, можно получить добавочное количество 95%-ного препарата.

Свойства. Бесцветные кристаллы в виде призм или табличек; в чистом сухом состоянии устойчивы в течение продолжительного времени; очень легко разлагаются при взаимодействии со щелочью.

При нагревании выделяется кристаллизационная вода с одновременным разложением препарата на K_2SO_4, SO_2 и серу. *D* 2,11.

Очень легко растворим в воде; 100 *г* раствора содержит при 0° 15,50 *г*, при 20° 24,78 *г* $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5\ H_2O$; в растворе разлагается очень медленно с образованием $K_2S_4O_6$ и серы. Нерастворим в абсолютном спирте.

Литература. I. Goehring M., Feldmann U., Z. anorg. Chem., **257**, 223 (1948).

II. Stamm H., Seipold O., Goehring M., Z. anorg. Chem., **247**, 277 (1941); Kurtenacker A., Fluss W., ibid., **210**, 125 (1933); Foerster F., Centner K., ibid., **157**, 45 (1926).

ГЕКСАТИОНАТ КАЛИЯ

$K_2S_6O_6$

I. $K_2S_6O_6$ получают путем приведения во взаимодействие тиосульфата с нитритом в кислом растворе.

К предварительно охлажденной до —30 или —40° смеси 200 *мл* концентрированной соляной кислоты и 100 *мл* воды в трехлитровой широкогорлой круглодонной колбе сразу прибавляют при сильном взбалтывании водный раствор тиосульфата и нитрита. Последний приготовляют растворением 12 *г* KNO_2 («чистого для анализа») в профильтрованном растворе 90 *г* технического $K_2S_2O_3$ в 90 *мл* воды. Реакционная смесь окрашивается сначала в темнобурый цвет, затем через несколько секунд при обильном выделении NO—в темнозеленый цвет, еще через 30 сек.—в светложелтый цвет и, наконец, на протяжении 2—3 мин.—через желтый в чисто белый цвет. Вплоть до этого момента необходимо все время сильно встряхивать смесь, так как иначе произойдет разложение раствора политионата с выделением серы. Остающиеся еще в газовом пространстве окислы азота удаляют сильным током азота и раствор отсасывают от выделившегося KCl через нуч со стеклянной пористой пластинкой.

Прозрачный фильтрат двух таких порций раствора упаривают при 25—30° и давлении 15—18 *мм* рт. ст. до образования кашеобразной массы умеренной густоты. Кристаллы отсасывают на стеклянной пористой пластинке, промывают водным, а затем абсолютным спиртом и высушивают на глиняных тарелочках при комнатной температуре. Выход приблизительно 60%-ного $K_2S_6O_6$, содержащего в виде примеси главным образом KCl, составляет 60—70 *г*. Для увеличения в смеси содержания $K_2S_6O_6$ 50 *г* сырого продукта нагревают в 75 *мл* 2 н. HCl при сильном взбалтывании приблизительно до 80° и тотчас же снова охлаждают при встряхивании образовавшийся прозрачный окрашенный в слабожелтый цвет раствор. Выделившуюся соль отсасывают, хорошо промывают спиртом и высушивают, отжимая на глиняных тарелочках. Выход из двойной порции исходных продуктов 40—44 *г* 97,5%-ной соли, окрашенной в слабожелтый цвет.

II. $$S_2Cl_2 + 2Na_2S_2O_3 \xrightarrow{HCl} Na_2S_6O_6 + 2NaCl$$
$(\cdot 5H_2O)$
135,05 496,48 116,92

$$Na_2S_6O_6 + 2KCH_3COO = K_2S_6O_6 + 2NaCH_3COO$$
196,28 366,57

Реакция вполне аналогична реакции получения $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5H_2O$ из SCl_2 и тиосульфата (см. выше). Поэтому описанные там подробности проведения синтеза следует без изменения перенести и на данный синтез за исключением определенных указанных ниже отступлений.

К охлажденному до —15° раствору 27 *г* S_2Cl_2 в 100 *мл* CCl_4 в широкогорлой литровой склянке быстро прибавляют одновременно два холодных раствора: раствор 100 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 150 *мл* воды и раствор 80 *мл* 36%-ной соляной кислоты в 80 *мл* воды. После того как при встряхивании происходит обесцвечивание, добавляют приблизительно 15 *мл* 0,6 *M* раствора $FeCl_3$ до слабожелтого окрашивания водного слоя. В делительной воронке отделяют и тотчас же концентрируют водный раствор $Na_2S_6O_6$ при 35° и 12 *мм* рт. ст. приблизительно до 50 *мл*. Отфильтрованный от выделившегося NaCl концентрат, охлажденный до 0°, обрабатывают по каплям при помешивании холодным раствором едкого кали в метиловом спирте до значения pH 1—2 (индикаторная бумажка!). Кристаллическую кашеобразную массу отсасывают, два раза промывают, каждый раз 40 *мл* ацетона, и высушивают на глиняной тарелке. Выход 81%-ного $K_2S_6O_6$ 42 *г*. Для очистки сырого продукта 20 *г* его растворяют в 30 *мл* 2 н. HCl, быстро нагревают прозрачный раствор до 60° и тотчас же снова охлаждают ледяной водой (в случае необходимости встряхивая). Операции промывания и высушивания кристаллов проводят так же, как описано в методе I. Выход, считая на все взятое в реакцию количество, около 22 *г* 96%-ного $K_2S_6O_6$.

Свойства. Объемистый микрокристаллический порошок, бесцветного или слабожелтоватого цвета, способный легко заряжаться электростатически при значительном трении. В воздушносухом состоянии устойчив в течение долгого времени; очень быстро разлагается под действием щелочи. Легко растворим в воде (правда, иногда лишь по истечении долгого времени); однако первоначально прозрачный раствор скоро распадается с образованием $K_2S_5O_6$ и серы.

Литература. I. Stamm H., Seipold O., Goehring M., Z. anorg. Chem., **247**, 277 (1941); Weitz E., Achterberg F., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 399 (1928).

II. Goehring M., Feldmann U., Z. anorg. Chem., **257**, 223 (1948).

ЖИДКОСТЬ ВАККЕНРОДЕРА

Так называют жидкость, получаемую при пропускании H_2S в водный раствор SO_2, в котором наряду с мелкодисперсной серой и незначительным количеством H_2SO_4 содержатся еще главным образом высшие политионовые кислоты, и в частности $H_2S_5O_6$. Количественный состав сильно варьирует в зависимости от условий получения (продолжительности и скорости пропускания H_2S, температуры раствора и т. п.).

По Дебю, в 480 *мл* почти насыщенного водного раствора SO_2 пропускают при температуре немного выше 0° в течение 2—3 час. медленный ток чистого газообразного H_2S. Еще сильно пахнущую сернистым ангидридом жидкость оставляют затем стоять в течение 1—2 суток в закрытой склянке в темноте, после чего снова таким же образом обрабатывают H_2S. Такое периодическое пропускание сероводорода повторяют после этого в течение около 10—14 суток до тех пор, пока все количество SO_2 (так же, как и то, которое образовалось вновь в ходе самой реакции) не будет израсходовано; это можно установить по отсутствию запаха SO_2; смесь даже после 10—12-часового стояния при комнатной температуре уже не будет пахнуть сернистым газом. Полученная жидкость представляет собой в толстом слое непрозрачную, а в тонких слоях просвечивающую с красным оттенком эмульсию. Ее можно без разложения политионовых кислот упарить (с выделением серы) на водяной бане до D 1,3, а в вакууме—до D 1,46; в этом виде

при хранении в темноте она оказывается устойчивой в течение продолжительного времени.

Литература. Debus H., Liebigs Ann., 244, 76 (1888); Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV, 1, S. 542.

НИТРОЗИЛГИДРОСУЛЬФАТ

$(NO)HSO_4$

$$SO_2 + HNO_3 = (NO)HSO_4$$
$$64{,}07 \quad 63{,}02 \quad 127{,}09$$

В промывную склянку, содержащую чистую дымящую азотную кислоту (D 1,60) и охлаждаемую смесью льда с поваренной солью, пропускают умеренный ток тщательно высушенного сернистого газа. Реакция протекает с выделением тепла; однако температура реакционной смеси не должна превышать 5°. Пропускание продолжают до тех пор, пока не выделится густая кашеобразная масса $(NO)HSO_4$, наряду с которой в смеси содержится еще некоторое количество непрореагировавшей жидкой азотной кислоты. Кристаллы быстро отсасывают на нуче со стеклянной пористой пластинкой, промывают их ледяной уксусной кислотой и четыреххлористым углеродом и высушивают на глиняных тарелочках в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Синонимы. Нитрозилсерная кислота; в технике называется также камерными кристаллами в связи с их нежелательным появлением при камерном процессе производства H_2SO_4.

Свойства. Белые пушистые или листовидные кристаллы; на сухом воздухе устойчивы; чувствительны к действию влаги.

Т. пл. 73,5° (с разложением).

Водой $(NO)HSO_4$ разлагается с образованием серной и азотистой кислот; растворима без разложения в концентрированной H_2SO_4.

Литература. Weber R., J. prakt. Chem., [1] 85, 424 (1862); Inorganic Syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 55.

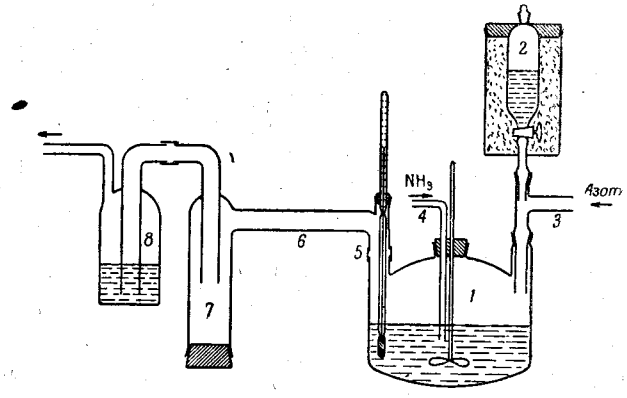
АЗОТИСТАЯ СЕРА (ТЕТРАСУЛЬФУРТЕТРАНИТРИД)

S_4N_4

$$4S + 6Cl_2 + 16NH_3 = S_4N_4 + 12NH_4Cl$$
$$128{,}26 \quad 425{,}46 \quad 272{,}48 \quad 184{,}29 \quad 642{,}00$$

Протекающую по указанному выше общему уравнению сильно экзотермическую реакцию практически осуществляют таким образом, что аммиак в инертном органическом растворителе приводят во взаимодействие с раствором хлора в S_2Cl_2 определенной концентрации.

На рис. 152 изображена необходимая для этого синтеза установка. В трехлитровую трехгорлую колбу *1*, снабженную термометром, газопроводящей трубкой и быстро вращающейся мешалкой, наливают 1,5 *л* перегнанного бензола. В продолговатую капельную воронку *2*, охлаждаемую снаружи смесью, содержащей сухой лед, помещают приготовленный при —20° раствор 200 *г* хлора в 170 *г* S_2Cl_2. При сильном



Р и с. 152. Получение азотистой серы.

перемешивании этот раствор приливают в течение $2^1/_2$ часа по каплям в бензол, причем одновременно через трубку *3* пропускают медленный ток азота, а через трубку *4*—NH_3 со скоростью 75 *л/час*. В реакционной скоро темнеющей смеси внешним охлаждением поддерживают температуру 10—20°. Газы выходят через насадку *5* и присоединенную к ней трубку *6* одинакового большого диаметра. Они проходят через пустой отделитель *7* (емкостью около 500 *мл*), в котором осаждается захваченный газами NH_4Cl. К этому отделителю присоединена промывалка *8* с 200 *мл* бензола, служащая для поглощения легколетучей S_4N_4. После добавления всего хлора, растворенного в S_2Cl_2, в реакционную смесь пропускают еще дополнительное количество NH_3 с той же скоростью в течение $1^1/_2$ часа и одновременно медленно повышают температуру до 40°. Первоначально темнобурый цвет содержащегося в колбе продукта осветляется при этом в еще более значительной степени. Затем продукт реакции выливают в 3 *л* холодной воды, в течение короткого времени перемешивают и отфильтровывают на нуче с бумажным фильтром. Таким образом получают около 70 *г* желтого с зеленым отливом мелкокристаллического порошка, который после высушивания в вакууме при 60° уже представляет

собой довольно чистую S_4N_4. Путем концентрирования фильтрата и промывной жидкости из склянки *8* можно получить еще дополнительно 10 *г* продукта. Сырой продукт с целью очистки перекристаллизовывают из бензола или из уксусноэтилового эфира и, кроме того, если нужно, возгоняют в высоком вакууме. Выход около 80%, считая на взятую в реакцию серу.

Синоним. Сернистый азот.

Свойства. Золотисто-желтые или оранжево-желтые игольчатые кристаллы; при нормальной температуре устойчивы; при ударе или сильном толчке происходит сильный взрыв.

При нагревании S_4N_4 окрашивается в красный цвет и начинает еще ниже своей точки плавления возгоняться в виде мелких кристаллов; т. пл. 180°; т. кип. около 185°; при дальнейшем нагревании происходит протекающее со взрывом разложение. D 2,22.

Нерастворима в воде; кипящая вода вызывает гидролиз с образованием NH_3 и кислородных кислот серы. Немного растворима в сероуглероде, бензоле и спирте.

Кристаллизуется в моноклинной системе; пространственная группа C_{2h}^5.

Литература. Jonas H., Knauff W., неопубликованное частное сообщение; Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Rewiew), **23**, 195.

СЕЛЕН

Se

СЕЛЕН НАИВЫСШЕЙ ЧИСТОТЫ

Имеющийся в продаже селен часто содержит некоторое количество серы, а также незначительные количества теллура и железа. Для очистки селена от этих примесей его окисляют до SeO_2, которую очищают путем многократной возгонки и затем снова восстанавливают до элементарного селена.

Окисление селена до SeO_2 проводят по методу, описываемому при изложении синтеза SeO_2 (стр. 217), причем особое внимание следует обращать на чистоту всех применяемых для этой реакции исходных продуктов. Последующую повторную возгонку производят также по методу, описанному для SeO_2. Последний продукт возгонки, полученный в виде рыхлых бесцветных кристаллов, растворяют в воде, если необходимо, профильтровывают еще раз и затем восстанавливают на водяной бане, помешивая и постепенно прибавляя 10%-ный раствор гидроокиси гидразония. Селен выпадает в виде красного порошка, из которого при нагревании скоро образуется хлопьевидный крупнозернистый серо-черный осадок. Следует избегать избытка восстановителя, так как селен растворяется в нем с образованием красных полиселенидов (такие соединения в растворах можно снова разложить соляной кислотой). Полученный селен отфильтровывают, многократно промывают горячей водой с декантацией до тех пор, пока в фильтрате при прибавлении KJ и раствора крахмала не прекратится посинение. Затем весь процесс очистки повторяют снова. Полученный после второго восстановления хорошо промытый темный порошок высушивают при 170° и, наконец, в случае необходимости еще раз перегоняют в токе азота для очистки от последних следов адсорбированной влаги (в кварцевой установке).

Литература Jannek J., Meyer J., Z. anorg. Chem., **83**, 51 (1913); Hönigschmid O., Kapfenberger W., ibid., **212**, 198 (1933).

АЛЛОТРОПИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ СЕЛЕНА.

а) АМОРФНЫЙ СЕЛЕН

Аморфный селен образуется при восстановлении соединений селена в условиях умеренно высокой температуры. Его можно получить окрашенным в зависимости от агрегатного состояния либо в красный, либо в темный или черный цвет.

Для получения красного аморфного селена в сильно подкисленный соляной кислотой водный раствор H_2SeO_3 пропускают при 15—20° SO_2. Выделяющийся тонкоизмельченный селен тщательно отмывают от ионов Cl^- и SO_4^{2-} и высушивают над хлористым кальцием в вакуум-эксикаторе.

Темный аморфный селен получают, обрабатывая красный селен кипящей водой. Он образуется также восстановлением селенистой кислоты при нагревании гидроокисью гидразония (см. об этом выше при описании препарата «Селен наивысшей чистоты»). Серо-черный порошок хорошо промывают теплой водой и высушивают в вакууме над хлористым кальцием.

Обе модификации устойчивы при комнатной температуре.

б) АМОРФНЫЙ СТЕКЛОВИДНЫЙ СЕЛЕН

Стекловидный селен образуется при быстром охлаждении расплавленного селена.

Селен любой модификации расплавляют и выливают тонкой струей в холодную воду. При этом образуются нити хрупкого стекловидного селена, в тонких местах просвечивающие красным цветом; в более толстом слое они имеют серо-черную окраску. Они могут при комнатной температуре сохраняться без изменения в течение продолжительного времени.

(в МОНОКЛИННЫЕ α- И β-СЕЛЕН

Обе моноклинные модификации образуются совместно при обработке аморфного селена сероуглеродом.

Несколько граммов красного аморфного селена нагревают до кипения в 1 *л* сероуглерода в течение 2 час. с обратным холодильником. Образовавшийся оранжевый со слегка зеленоватым оттенком раствор оставляют стоять в защищенном от пыли сосуде для медленного испарения при комнатной температуре. При этом образуются крупные красные кристаллы α-селена наряду с более мелкими темными призмами β-селена. Разделение кристаллов возможно путем отбора под микроскопом. Обе формы очень устойчивы при комнатной температуре.

г) ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ СЕЛЕН

Металлический гексагональный селен образуется при нагревании всех других модификаций селена до температуры выше 130°.

Для его получения нагревают до 200° моноклинный стекловидный или порошкообразный аморфный селен в течение продолжительного времени (10 час. или более) в высоком вакууме до тех пор, пока не наступит полное превращение селена в металлическую форму. Образовавшаяся масса имеет свинцово-серый цвет, мелкокристаллическую структуру и образует зерна.

Описание методов получения монокристаллов длиной до 10 *мм* и диаметром 0,5 *мм* см. в указанной ниже оригинальной литературе.

Селен, действительно хорошо выкристаллизовавшийся по всей своей массе, в котором рентгенографически уже не наблюдается никаких дефектов решетки, можно получить лишь путем темперирования в течение нескольких суток при температуре 200—218°. На кристаллизацию селена могут оказывать каталитическое влияние различные катализаторы.

д) КОЛЛОИДНЫЙ СЕЛЕН

Устойчивые и в значительной степени монодисперсные золи селена получают, восстанавливая селенистую кислоту гидроокисью гидразония.

90 *мл* дестиллированной воды нагревают с 5 *мл* 1,5 *М* раствора N_2H_5OH до 100° и при этой температуре к смеси добавляют 4 *мл* раствора чистой H_2SeO_3 (0,1 *М*). После окрашивания смеси в темножелтый цвет прибавляют еще 1 *мл* того же раствора H_2SeO_3. Затем горелку удаляют и смеси дают охлаждаться приблизительно в течение 10 мин., после чего ее разбавляют дестиллированной водой до 400 *мл*. Образовавшийся золь устойчив в темноте в течение продолжительного времени; при непосредственном освещении лучами солнца он, однако, в течение короткого времени количественно коагулирует. Число частиц составляет $30 \cdot 10^9$—$40 \cdot 10^9$ в 1 *мл*. При внесении 5 *мл* раствора H_2SeO_3 сразу в бурно кипящий раствор восстановителя образуется еще более значительное число частиц—от $100 \cdot 10^9$ до $120 \cdot 10^9$ в 1 *мл* (диаметр частиц около 75 *мμ*). Последующим диализом можно получить золи, совершенно не содержащие электролита.

Литература. а) Bhatnagar S. S., Verma M. R., Anwar-u l-Haq M., Koll. Z., **78**, 9 (1937); Lenher V., J. Am. Chem. Soc., **20**, 565 (1898).

б) Neumann K., Lichtenberg E., Z. phys. Chem., (A) **184**, 89 (1939); Regnault V., Ann. Chim. Phys., [3] **46**, 284 (1856).

в) Muthmann W., Z. Krystallogr., **17**, 336 (1890); Halla F., Bosch F. X., Mehl E., Z. phys. Chem., (B) **11**, 455 (1931); Klug H. P., Z. Krystallogr., **88**, 130 (1934).

г) Neumann K., Lichtenberg E., Z. phys. Chem., (A) **184**, 89 (1939); Straumanis M., Z. Krystallogr., **102**, 442 (1940); Brown F. C., Phys. Rev., [2] **4**, 85 (1914); Holmes R. M., Rooney A. B., ibid., [2], **31**, 1126 (1928); Holmes R. M., Allen H. W., ibid., [2] **55**, 593 (1939); Bull. Am. phys. Soc., **13**, Nr. 7, 8 (1939); Krebs H., Z. anorg. Chem., **265**, 156 (1951); Angew. Chem., **65**, 293 (1953).

д) Kruyt H. R., van Arkel E. A., Rec. trav. chim., **39**, 656 (1929); Koll. Z., **32**, 29 (1923); Gribnau Fr. B., ibid., 82, 15 (1938).

СЕЛЕНИСТЫЙ ВОДОРОД

H_2Se

Селенистый водород является еще более сильным ядом, чем сероводород. Кроме того, он очень сильно поражает слизистые оболочки глаз, носа и зева («селенистый насморк»). Поэтому получать его следует только под хорошей тягой в установке с тщательно уплотненными соединениями и трубкой, отведенной непосредственно в вытяжной канал.

I. $$Al_2Se_3 + 6H_2O = 3H_2Se + 2Al(OH)_3$$
$$290{,}82 \quad 108{,}12 \quad 242{,}94$$

В качестве сосуда для получения H_2Se служит сухая полулитровая колба с присоединенными к ней на шлифах капельной воронкой и трубками для ввода и вывода газа. К газоотводной трубке присоединяют осушительные U-образные трубки (одну с хлористым кальцием, другую с фосфорным ангидридом и стеклянной ватой), а также две охлажденные до —78° стеклянные ловушки. В колбу помещают чистый сухой Al_2Se_3 (о получении его см. в разделе «Алюминий», стр. 390) и вытесняют из установки в течение 15—20 мин.

воздух, пропуская через нее сухой азот, не содержащий кислорода. Затем, продолжая пропускать слабый ток азота, из капельной воронки медленно добавляют свежепрокипяченную холодную дестиллированную воду. Скорость прибавления воды по каплям следует отрегулировать таким образом, чтобы реакция не протекала слишком бурно и чтобы колба лишь очень слабо нагревалась. После прекращения выделения газа добавляют, наконец, еще некоторое количество разбавленной соляной кислоты. Если исходные вещества, взятые для получения Al_2Se_3, были чистыми, то собравшийся в ловушках конденсат представляет собой 100%-ный H_2Se. Выход около 85%.

Продукт можно сохранять в конденсированном при низкой температуре или в газообразном виде в запаянных стеклянных колбах.

II. $$\underset{2,02}{H_2} + \underset{78,96}{Se} = \underset{80,98}{H_2Se}$$

Через трубку для сожжения пропускают смесь паров чистого селена и сухого водорода, не содержащего кислорода . Трубку для сожжения заполняют кусочками пемзы и нагревают до 350—400°. Относительно установки и метода работы см. аналогичный синтез H_2S (стр. 182), а также оригинальную литературу. H_2Se после пропускания через две охлаждаемые ловушки (одну охлаждают до —20°, другую до —40°) замораживают жидким воздухом и после вторичной перегонки в высоком вакууме получают в весьма чистом состоянии.

Свойства. Бесцветный газ, неприятно пахнущий гнилой редькой, очень ядовит. Разлагается под действием пыли, резины, в присутствии влаги, а также и кислородом воздуха с выделением селена. Поэтому при получении H_2Se следует избегать резиновых трубок.

Т. пл. —65°; т. кип. —42°; критическая температура 141°, критическое давление 91 *атм*. $D_{ж}^{-42}$ 2,12; $D_{тв}^{-170}$ 2,45. Вес 1 *л* 3,6643 *г*.

В воде растворяется легче, чем H_2S. Растворимость при 760 *мм*: при 4° 3,77, при 13,2° 3,31, при 22,5° 2,70 объема H_2Se в 1 объеме воды. Первоначально бесцветный раствор быстро мутнеет с выделением красного селена.

В кристаллическом H_2Se атомы селена образуют кубическую гранецентрированную решетку. Вероятный тип кристаллов: *C*1 или *C*2.

Литература. I. Inorganic Syntheses, vol. II, New York—London, 1946, p. 183; Moser L., Doctor E., Z. anorg. Chem., 118, 284 (1921).

II. Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Leipzig, 1938, S. 184; Hempel W., Weber M. G., Z. anorg. Chem., **77**, 48 (1912); Weber M. G., диссертация, Dresden, 1910; Backer H. F., Rec. trav. chim., **62**, 580 (1943).

ГИДРОСЕЛЕНИД НАТРИЯ

NaHSe

$$\underset{68,06}{C_2H_5ONa} + \underset{80,98}{H_2Se} = \underset{102,97}{NaHSe} + \underset{46,07}{C_2H_5OH}$$

В связи с тем что NaHSe и H_2Se легко разлагаются во влажном воздухе, их получение должно проводиться в закрытой установке, изображенной на рис. 153.

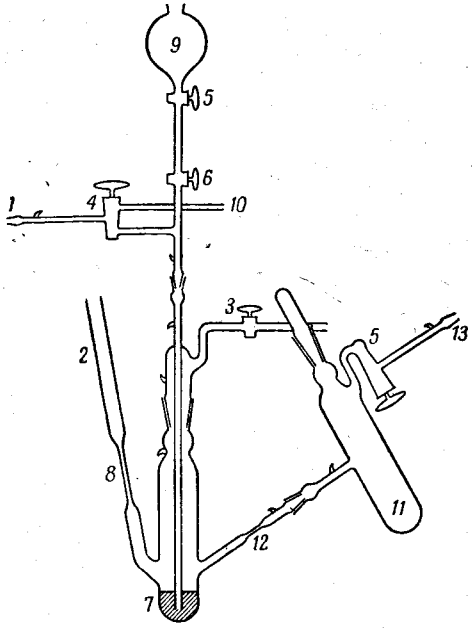


Рис. 153. Получение гидроселенида натрия.

Через трубку *1* током сухого азота, не содержащего кислорода, из установки тщательно вытесняют весь воздух. Затем в припаянный патрубок *2* вводят трубочку с перегнанным в вакууме натрием наивысшей чистоты (см. раздел «Щелочные металлы», стр. 453). У трубочки непосредственно перед ее введением в припаянный патрубок *2* отламывают кончик и опускают трубочку в патрубок отверстием вниз, после чего патрубок быстро закрывают резиновой пробкой. После откачки воздуха через кран *3* при закрытых кранах *4*—*6* металл расплавляют в высоком вакууме и дают ему стечь в реакционный сосуд *7*. Затем капилляр *8* запаивают. Нижнюю часть реакционного сосуда *7* охлаждают смесью льда с поваренной солью и из воронки *9* спускают небольшими порциями тщательно обезвоженный спирт до тех пор, пока не образуется спиртовой раствор этилата. По окончании реакции раствор снова нагревают до комнатной температуры. Затем через трубку *1*

пропускают смесь чистого сухого водорода с H_2Se, причем трехходовой кран *4* поворачивают сначала таким образом, чтобы газ снова выходил через трубку *10* и вытеснял воздух из имеющихся в кране каналов. Только после этого, повернув кран *4*, газ впускают в установку. Реакция протекает при значительном разогревании раствора. Сначала газу дают возможность выходить через кран *5*; когда же сосуд *11* окажется в достаточной степени заполненным H_2Se, газ выпускают из установки через кран *3*. Когда реакция начинает ослабевать, ток водорода постепенно прикрывают и, наконец, пропускают только чистый H_2Se. Конец реакции можно заметить по прекращению образования полос в растворе и по охлаждению сосуда *7*. Затем закрывают кран *3*, открывают кран *5* и, наклонив установку, вытесняют раствор NaHSe струей водорода в сосуд *11*. После этого в точке *12* трубку запаивают. Спирт отсасывают через трубку *13* сначала водоструйным насосом, а под конец в высоком вакууме; остающийся белый мелкокристаллический NaHSe высушивают при температуре около 50°. После этого продукт можно считать «чистым для анализа».

Свойства. Белые кристаллы, очень легко разлагающиеся на влажном воздухе с выделением селена и образованием полиселенидов.

Кристаллическая структура: ромбоэдрически деформированная структура NaCl.

Литература. Teichert W., Klemm W., Z. anorg. Chem., **243**, 86 (1939).

СЕЛЕНИСТЫЙ НАТРИЙ, СЕЛЕНИСТЫЙ КАЛИЙ (СЕЛЕНИД НАТРИЯ, СЕЛЕНИД КАЛИЯ)

Na_2Se, K_2Se

$$2Na + Se = Na_2Se \qquad 2K + Se = K_2Se$$
$$46{,}00 \quad 78{,}96 \quad 124{,}95 \qquad 78{,}20 \quad 78{,}96 \quad 157{,}16$$

Реакция проводится в жидком NH_3. Установка и методы работы такие же, как и при получении K_2S (стр. 188). Все указания, данные при описании синтеза K_2S, следует без ограничения перенести во всех подробностях и на синтез селенидов натрия и калия. Получаются «чистые для анализа» белые продукты K_2Se или Na_2Se.

Свойства. Белые мелкокристаллические гигроскопичные вещества; на воздухе быстро окрашиваются в красный цвет в связи с выделением селена и образованием полиселенидов.

NaSe плавится выше 875°, D 2,58.

K_2Se окрашивается при нагревании в бурый, а затем в черный цвет. D 2,29 (рентгенографическое определение).

Обе соли растворимы в воде; при доступе воздуха из растворов быстро выделяется красный селен. Кристаллизуются по типу $C1$.

Литература. Klemm W., Sodomann H., Langmesser P., Z. anorg. Chem., **241**, 281 (1939).

ДИСЕЛЕНИД НАТРИЯ

Na_2Se_2

$$Na_2Se + Se = Na_2Se_2$$
$$124{,}95 \quad 78{,}96 \quad 203{,}91$$

В трубочку из тугоплавкого стекла вносят в сильном токе сухого азота, не содержащего кислорода, около 2,5 *г* Na_2Se и точно необходимое для реакции количество селена. Трубочку запаивают в высоком вакууме, затем нагревают в электрической печи при 500° до тех пор, пока не образуется однородный расплав (около 45 мин.). Образовавшаяся после охлаждения черно-серая очень твердая масса соответствует составу Na_2Se_2.

Свойства. Черно-серое, матовое очень гигроскопичное микрокристаллическое вещество; на влажном воздухе разлагается, окрашиваясь в красный цвет.

Т. пл. около 495°.

Легко растворяется в воде с образованием раствора красного цвета; при доступе воздуха быстро разлагается с выделением селена.

Литература. Klemm W., Sodomann H., Langmesser P., Z. anorg. Chem., **241**, 281 (1939); Klemm W., Sodomann H., ibid., **225**, 273 (1935).

ХЛОРИСТЫЙ СЕЛЕН (ДИСЕЛЕНДИХЛОРИД)

Se_2Cl_2

I.
$$3Se + SeO_2 + 4HCl = 2Se_2Cl_2 + 2H_2O$$
$$236{,}88 \quad 110{,}96 \quad 145{,}88 \quad 457{,}67 \quad 36{,}04$$

В широкогорлую колбу к раствору 115 *г* свежевозогнанного SeO_2 в 500 *мл* концентрированной соляной кислоты (36—37%-ной) добавляют 235 *г* чистого селена. Затем из капельной воронки прибавляют по каплям концентрированную H_2SO_4, пока не прекратится выделение HCl. После охлаждения реакционной смеси Se_2Cl_2, выделившийся в виде красного слоя на дне колбы, можно отделить при помощи делительной воронки. Для очистки продукт либо несколько раз промывают концентрированной серной кислотой, либо растворяют в дымящей серной кислоте и снова выделяют соляной кислотой. Остатки захваченной серной кислоты удаляют, обрабатывая безводным хлористым барием с последующим фильтрованием без доступа влаги через нуч со стеклянной пористой пластинкой. Se_2Cl_2 окрашен в красно-бурый цвет. Его выход достигает приблизи-

тельно 90%.

II. $$\underset{157,92}{2Se} + \underset{160,14}{2SO_3} + \underset{109,41}{3HCl} = \underset{228,83}{Se_2Cl_2} + \underset{82,09}{H_2SO_3} + \underset{116,54}{SO_2(OH)Cl}$$

В дестилляционную колбу наливают 300 *г* 30%-ного олеума и затем при взбалтывании добавляют 100 *г* тонко измельченного селена. Колба снабжена газоподводящей трубкой, доходящей до дна, и присоединена к нисходящему холодильнику, который, в свою очередь, соединен с приемником. Газоотводная трубка приемника проходит в промывную склянку с серной кислотой, а последняя непосредственно соединена с вытяжным каналом. В реакционную смесь пропускают быстрый ток сухого HCl (см. стр. 151) и осторожно нагревают ее до тех пор, пока не начнет испаряться селен. Вскоре в приемник начинает равномерно отгоняться по каплям сырой Se_2Cl_2. Скорость перегонки следует отрегулировать так, чтобы в течение 2 час. оказались перегнанными около 130 *г*; сырой продукт несколько раз взбалтывают с небольшими количествами дымящей серной кислоты до тех пор, пока последняя не перестанет уже окрашиваться в зеленый цвет ($SeSO_3$). Затем продукт оставляют некоторое время стоять над безводным хлористым барием и, наконец, отфильтровывают его через стеклянную пористую пластинку без доступа влаги.

Продукт сохраняют в запаянных ампулах.

Синонимы. Старые названия—монохлорид селена и «хлорюр селена».

Свойства. Темнокрасная маслянистая жидкость со слегка коричневатым оттенком; имеет запах, подобный запаху S_2Cl_2; чувствителен к действию влаги.

Т. пл. —85°; т. кип. (при 733 *мм* рт. ст.) 127° (с частичным разложением на селен и $SeCl_4$). Se_2Cl_2 не удается перегнать без разложения даже при пониженном давлении. D_4^{25} 2,77.

Se_2Cl_2 медленно гидролизуется водой с образованием H_2SeO_3, HCl и селена. Растворим без разложения в сероуглероде и хлороформе.

Литература. I. Lenher V., Kao C. H., J. Am. Chem. Soc., **47**, 772 (1925); **48**, 1550 (1926).

II. Heath F. H., Semon W. L., Ind. Eng. Chem., **12**, 1100 (1920).

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ СЕЛЕН (ТЕТРАХЛОРИД СЕЛЕНА)

$SeCl_4$

$$\underset{78,96}{Se} + \underset{141,82}{2Cl_2} = \underset{220,78}{SeCl_4}$$

Четыреххлористый селен получают путем непосредственного хлорирования твердого селена.

В трубку для сожжения длиной 1,5 *м* вносят на расстоянии 10 *см* от одного из ее концов чистый гранулированный селен (не содержащий теллура) слоем толщиной 10—15 *см*. Эту трубку для сожжения с обоих концов закрывают резиновыми пробками с отверстиями, через которые проходят газоподводящая и газоотводная трубки. Первая находится в том конце, который ближе к слою селена; из второй газ проходит через осушительную хлоркальциевую трубку в вытяжной канал. Среднюю и заднюю части трубки для сожжения охлаждают полосками фильтровальной бумаги, смоченными водой; через трубку пропускают при комнатной температуре чистый сухой хлор. Тотчас же начинается реакция, сопровождающаяся поглощением хлора и нагреванием слоя селена. Ближе к концу реакции этот слой следует несколько нагреть при помощи горелки со многими отверстиями. Образующийся $SeCl_4$ осаждается на более холодных частях трубки. Его возгоняют (для очистки от примеси незначительного количества $SeOCl_2$) еще несколько раз в сильной струе хлора по направлению к концу трубки. Чистый продукт можно отделить от стеклянных стенок легким постукиванием по трубке и, если нужно, нагреванием. Затем его быстро высыпают и запаивают в ампулы. Выход около 90%.

II. Получение $SeCl_4$ можно осуществить путем хлорирования селена в индифферентном растворителе.

В круглодонной колбе, снабженной газоподводящей и газоотводной трубками, суспендируют чистый селен в сероуглероде и через суспензию пропускают сухой хлор. Селен скоро исчезает, и раствор окрашивается в бурый цвет (образование Se_2Cl_2). Через некоторое время выделяется $SeCl_4$ в виде светложелтого порошка. Осадок быстро отфильтровывают на нуче со стеклянной пористой пластинкой без доступа влаги из воздуха, промывают небольшим количеством четыреххлористого углерода и высушивают в вакуум-эксикаторе над силикагелем.

Свойства. Белое или светложелтое кристаллическое вещество; во влажном воздухе разлагается. При нагревании испаряется без плавления; окраска паров при повышении температуры изменяется от желтой к красной, что свидетельствует о еще большем разложении. Т. возг. около 196°.

В запаянной трубке плавится при температуре около 305° с образованием темнокрасной жидкости. D 3,80. В воде происходит гидролиз с выделением тепла и образованием H_2SeO_3 и HCl.

Литература. I. Wagner G., Anorganisch-präparatives Praktikum, Wien, 1947, S. 114; Clausnizer F., Liebigs Ann., **196**, 265 (1879).

II. Lenher V., J. Am. Chem. Soc., **42**, 2498 (1920); Bell H. C., Gibson C. S., J. Chem. Soc. (London), **127**, 1877 (1925).

СОЛИ ГЕКСАХЛОРОСЕЛЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

В качестве исходного раствора пользуются раствором 5,5 *г* SeO_2 в соляной кислоте; можно также смешать 4 *г* истертого в тонкий порошок серого селена с 50 *мл* концентрированной соляной кислоты и пропустить при непрерывном перемешивании или взбалтывании через эту смесь струю хлора до тех пор, пока образующийся вначале темнобурый осадок $SeCl_2$ не перейдет в раствор и раствор не приобретет буро-желтый цвет.

$(NH_4)_2SeCl_6$

$$\underset{220,79}{SeCl_4} + \underset{107,00}{2NH_4Cl} = \underset{327,78}{(NH_4)_2SeCl_6}$$

К 5 *мл* раствора, содержащего 5 *м*-молей $SeCl_4$, добавляют приблизительно 5 *мл* водного раствора хлористого аммония, содержащего 0,55 *г* NH_4Cl (приблизительно 10 *м*-молей), и пропускают при 0° через полученную смесь при частом взбалтывании газообразный хлористый водород. С увеличением концентрации HCl увеличивается и концентрация ионов $[SeCl_6]^{2-}$, которая обусловливает выпадение осадка. Быстро происходящее осаждение окрашенной в интенсивно желтый цвет комплексной соли становится почти количественным при насыщении раствора хлористым водородом. При этом раствор обесцвечивается.

K_2SeCl_6

$$\underset{220,79}{SeCl_4} + \underset{149,12}{2KCl} = \underset{369,91}{K_2SeCl_6}$$

Приблизительно к 5 *мл* раствора $SeCl_4$ добавляют 0,75 *г* (~10 *м*-молей) KCl, растворенного в 15 *мл* концентрированной соляной кислоты, разбавленной втрое, и осаждают образовавшееся комплексное соединение, как было указано при описании синтеза $(NH_4)_2SeCl_6$. Для отделения этих чувствительных к действию влаги комплексных хлорсодержащих солей лучше всего применить установку, описываемую при изложении синтеза гексахлоротитанатов (см. раздел «Титан», стр. 553).

Tl_2SeCl_6 нельзя получить путем проведения реакции в солянокислом растворе, так как при этом произошло бы восстановление Se (IV) до элементарного селена.

Rb_2SeCl_6 и **Cs_2SeCl_6** получают аналогичным путем из раствора в концентрированной соляной кислоте уже при комнатной температуре.

Свойства. $(NH_4)_2SeCl_6$ и K_2SeCl_6 представляют собой желтые октаэдры в среднем диаметром 0,03 *мм*; очень чувствительны к действию влаги; смоченные соляной кислотой кристаллы в течение 10 мин. на воздухе совершенно разлагаются и при этом обесцвечиваются. В воде растворяются очень легко и подвергаются при этом полному гидролизу с образованием селенистой и соляной кислот. В концентрированной соляной кислоте почти не растворимы. Пропуская HCl в не слишком разбавленный водный раствор, можно при 0° снова осадить комплексную соль. Кристаллизуются по типу K_2PtCl_6.

Литература. Petzold W., Z. anorg. Chem., **209**, 267 (1932); Engel G., Z. Kristallogr., **90**, 341 (1935); Leibiger H., дипломная работа, Freiburg, i. B., 1951.

БРОМИСТЫЙ СЕЛЕН (ДИСЕЛЕНДИБРОМИД) Se_2Br_2

I.
$$\underset{157,92}{2Se} + \underset{159,83}{Br_2} = \underset{317,75}{Se_2Br_2}$$

Реакцию проводят в круглодонной колбе с капельной воронкой и газоотводной трубкой, соединенной с осушительной трубкой, наполненной фосфорным ангидридом. К суспензии 20 *г* чистого порошкообразного селена в 50 *мл* сухого сероуглерода медленно прибавляют из капельной воронки 20 *г* чистого брома. Взаимодействие селена с бромом при периодическом встряхивании заканчивается очень скоро. При этом образуется красно-бурый раствор, из которого как можно быстрее отсасывают в вакууме сероуглерод, после чего остается темнокрасный чистый Se_2Br_2.

II.
$$\underset{236,88}{3Se} + \underset{110,96}{SeO_2} + \underset{323,68}{4HBr} = \underset{635,50}{2Se_2Br_2} + \underset{36,04}{2H_2O}$$

В широкогорлой колбе 400 *мл* воды при 0° насыщают сернистым газом и, продолжая его пропускать, постепенно прибавляют из капельной воронки 135 *мл* брома. Когда после добавления всего брома раствор обесцвечивается, при комнатной температуре вводят 115 *г* SeO_2 и затем 235 *г* селена. После этого прибавляют около 1 *л* концентрированной серной кислоты и дают реакционной смеси охладиться. Выделившийся темнокрасный маслянистый слой отделяют в делительной воронке. Продукт очищают многократным промыванием концентрированной серной кислотой. Выход Se_2Br_2 достигает приблизительно 90%.

Синонимы. Старые названия: монобромид селена и «бромюр селена».

Свойства. Темнокрасная, почти черная маслянистая жидкость неприятного запаха; гигроскопична. На воздухе быстро выделяет бром при одновременном отделении селена.

При нагревании частично распадается, причем вначале выделяется бром, затем возгоняется некоторое ко-

личество $SeBr_4$ и между 225—230° выкипает без разложения часть Se_2Br_2; некоторое количество селена остается в колбе. D^{15} 3,604.

В воде погружается в виде маслянистых капель на дно и постепенно разлагается на селен, SeO_2 и HBr. Растворим в сероуглероде и хлороформе.

Литература. I. Meyer J., Wurm V., Z. anorg. Chem., 190, 90 (1930); Schneider R., Pogg. Ann., 128, 327 (1866).

II. Lenher V., Kao C. H., J. Am. Chem. Soc., 47, 772 (1925).

ЧЕТЫРЕХБРОМИСТЫЙ СЕЛЕН (ТЕТРАБРОМИД СЕЛЕНА)

$SeBr_4$

$$Se + 2Br_2 = SeBr_4$$
$$78{,}96 \quad 319{,}66 \quad 398{,}62$$

Реакция проводится в круглодонной колбе с присоединенными к ней капельной воронкой и газоотводной трубкой; к последней присоединена осушительная трубка с фосфорным ангидридом и стеклянной ватой. В суспензию 20 *г* чистого порошкообразного селена в 50 *мл* сухого сероуглерода медленно вводят 100 *г* чистого брома. При этом выделяется мелкокристаллический желтый $SeBr_4$. После введения всего брома вместо капельной воронки вставляют стеклянную трубку, через которую струей высушенного воздуха из колбы вытесняют сероуглерод, а также и избыток брома. Оставшийся $SeBr_4$ быстро переводят в хорошо закрывающийся сосуд.

Свойства. Желтый, как охра, мелкокристаллический порошок с неприятным запахом, напоминающим запах S_2Cl_2. $SeBr_4$ гигроскопичен; на влажном воздухе распадается с образованием брома, Se_2Br_2 и селена. При этом смесь окрашивается в буро-красный цвет.

При нагревании выделяется бром; при температуре 75—80° возгоняется смесь $SeBr_4$ и Se_2Br_2 в виде черных блестящих кристаллов. С водой $SeBr_4$ образует прозрачный раствор, состоящий из H_2SeO_3 и HBr.

Литература. Meyer J., Wurm V., Z. anorg. Chem., 190, 90 (1930); Schneider R., Pogg. Ann., 129, 450 (1866).

ДВУОКИСЬ СЕЛЕНА (СЕЛЕНИСТЫЙ АНГИДРИД)

SeO_2

I.
$$Se + O_2 \xrightarrow{NO_2} SeO_2$$
$$78{,}96 \quad 32{,}00 \quad 110{,}96$$

В переднюю часть тугоплавкой стеклянной трубки (длиной 50—70 *см*, диаметром 4—5 *см*) вводят большую фарфоровую лодочку, содержащую от 60 до 75 *г* селена. Трубку закрывают резиновой пробкой с отверстием и через нее пропускают сильный ток кислорода, предварительно прошедшего через промывную склянку, содержащую дымящую HNO_3, и через осушительную трубку, наполненную стеклянной ватой и фосфорным ангидридом. Над задним концом трубки подвешивают стеклянный шар (с двумя тубусами) емкостью приблизительно 2 *л*. Переднюю часть лодочки нагревают горелкой Теклю или горелкой с широким пламенем до тех пор, пока селен не расплавится и через короткое время не воспламенится с образованием длинного светящегося голубого пламени. Образующаяся SeO_2 осаждается позади лодочки. Ток кислорода должен быть очень сильным, так как иначе отгоняется также и элементарный селен, окрашивающий SeO_2 в темный цвет. Чтобы избежать закупорки трубки, возогнанный продукт время от времени отгоняют дальше при помощи второй горелки. Захваченный остаток SeO_2 остается в подвешенном сверху стеклянном шаре. После «сожжения» всего селена (приблизительно через $1^1/_4$ часа), когда в лодочке остаются лишь возможные примеси, продукт для очистки от незначительного количества селена и от захваченных окислов азота возгоняют в токе чистого кислорода в той же самой трубке еще несколько раз, пока он не станет белоснежным. В результате получается очень чистая и вполне сухая SeO_2. Выход составляет около 90%, считая на 100%-ный селен. Чистую SeO_2 можно сохранять, не опасаясь разложения, только в тщательно очищенных хорошо закрывающихся стеклянных сосудах, потому что даже пыль частично восстанавливает ее до селена. SeO_2 очень гигроскопична.

II.
$$Se + 4HNO_3 = H_2SeO_3 + 4NO_2 + H_2O$$
$$78{,}96 \quad 252{,}06 \quad 128{,}98$$
$$H_2SeO_3 = SeO_2 + H_2O$$
$$128{,}98 \quad 110{,}96 \quad 18{,}02$$

Чистый селен медленно вносят при нагревании в чистую концентрированную азотную кислоту, выпаривают образующийся раствор на песчаной бане досуха и нагревают остаток до начала возгонки. После этого остаток растворяют в воде. Для удаления H_2SeO_4, которая может при этом образоваться, полученный раствор обрабатывают по каплям раствором $Ba(OH)_2$ до прекращения выпадения осадка. После фильтрования раствор при помешивании снова выпаривают досуха. Выделившийся сырой продукт растирают в порошок и очищают путем многократных возгонок. В случае предъявления к препарату очень высоких требований в смысле его чистоты эти

возгонки проводят в атмосфере чистого кислорода в такой же установке, как та, которая описана в методе I. Для многих целей достаточно двух- или трехкратной возгонки из фарфоровой чашки в стеклянный перевернутый кверху дном стакан или в перевернутую воронку с трубкой, защищенной тампоном из стеклянной ваты. Полученная таким образом SeO_2 (в противоположность SeO_2, полученной по сухому окислительному методу I) не является совершенно безводной. Однако путем последующего трех- или четырехчасового нагревания SeO_2 в токе воздуха при 150° можно полностью удалить захваченную ею влагу.

Свойства. Белое кристаллическое гигроскопичное вещество. Ядовит. С парами воды образует H_2SeO_3; легко окрашивается в присутствии незначительных следов восстановителей (например, пыли) вследствие выделения свободного селена.

Возгоняется при 315° с образованием блестящих игл. В закрытой трубке плавится при несколько более высокой температуре без разложения. D 3,95.

Очень легко растворим в воде (при 20° растворяется около 70 вес.% SeO_2) и спирте. Кристаллизуется по типу $C47$.

Литература. I. Meyer J., Ber. dtsch. chem. Ges., 55, 2082 (1922).

II. Thomsen J., Ber. dtsch. chem. Ges., 2, 598 (1869); Lenher V., J. Am. Chem. Soc., 20, 555 (1898); Jannek J., Meyer J., Z. anorg. Chem., 83, 51 (1913); Dennis L. M., Koller J. P., J. Am. Chem. Soc., 41, 949 (1919); Hönigschmid O., Kapfenberger W., Z. anorg. Chem., 212, 198 (1933).

ХЛОРОКИСЬ СЕЛЕНА (ОКСИХЛОРИД СЕЛЕНА)

$SeOCl_2$

I.
$$\underset{78,96}{Se} + \underset{110,96}{SeO_2} + 2\underset{141,82}{Cl_2} = 2\underset{331,74}{SeOCl_2}$$

В суспензию, полученную введением в четыреххлористый углерод эквивалентных количеств селена и SeO_2 в круглодонной колбе, пропускают ток чистого сухого хлора. Жидкость сначала окрашивается в бурый цвет вследствие промежуточного образования Se_2Cl_2, но по мере дальнейшего хлорирования постепенно осветляется и, наконец, снова становится бесцветной. При дальнейшем течении реакции происходит временное выпадение белого твердого $SeCl_4$. Реакция настолько сильно экзотермична, что четыреххлористый углерод скоро испаряется. Вместо него средой для образования суспензии все в большей и большей степени становится свежеобразованная $SeOCl_2$, которая хорошо растворяет элементарный селен и, таким образом, сильно ускоряет дальнейшее хлорирование. Как только жидкость приобретает светло-желтый цвет, в нее вносят новые количества селена и SeO_2, и хлорирование продолжают периодически до получения достаточного количества $SeOCl_2$. Сырой продукт должен иметь светложелтый цвет и содержать лишь незначительные примеси твердых SeO_2 и $SeCl_4$. Для очистки его сначала подвергают перегонке при нормальном давлении, причем первый погон большей частью бывает окрашен примесью Se_2Cl_2 в темнокоричневый цвет. Главная же масса выкипает с частичным разложением при 179° и 720 *мм* рт. ст.; в колбе остаются только белые корки SeO_2. Первый погон легко регенерировать, добавив SeO_2 и вновь пропустив хлор. Его затем снова объединяют с главной фракцией и светложелтый продукт перегоняют без доступа влаги из воздуха в вакууме 13 *мм* рт. ст., создаваемом водоструйным насосом. Перегоняющуюся при 69° фракцию в течение некоторого времени оставляют стоять над возогнанным фосфорным ангидридом и затем еще раз подвергают фракционированной перегонке над фосфорным ангидридом в вакууме, создаваемом водоструйным насосом. После этого $SeOCl_2$ можно считать очень чистой. Продукт переносят без доступа влаги из воздуха в ампулы, в которых его и сохраняют в запаянном виде.

II.
$$\underset{110,96}{SeO_2} + 2\underset{72,94}{HCl} = \underset{183,90}{SeO_2 \cdot 2HCl}$$
$$\underset{183,90}{SeO_2 \cdot 2HCl} + \underset{98,09}{H_2SO_4} = \underset{165,87}{SeOCl_2} + H_2SO_4 \cdot H_2O$$

SeO_2 переводят, пропуская через нее газообразный HCl, в жидкую $SeO_2 \cdot 2HCl$. Этот препарат порциями обезвоживают концентрированной серной кислотой и образовавшийся сырой продукт очищают перегонкой в вакууме. Этот метод несколько сложнее первого, однако он тоже дает возможность получить чистую $SeOCl_2$. Подробное описание методики работы см. в указанной ниже литературе.

$SeOCl_2$ вследствие ее растворяющей способности применяют почти для всех веществ в качестве растворителя.

Синоним. Хлористый селенил.

Свойства. Бледножелтая на влажном воздухе дымящая гигроскопичная жидкость. Кожу разъедает.

Т. пл. 10°; т. кип. 179° (с частичным разложением). D^{20} 2,43.

В воде подвергается гидролизу с образованием H_2SeO_3 и HCl; в неограниченных соотношениях смешивается с четыреххлористым углеродом, хлороформом, сероуглеродом, бензолом и толуолом.

Литература. I. Hönigschmid O., Görnhardt L., Z. Naturforsch., 1, 661 (1946); Lenher V., J. Am. Chem. Soc., 42, 2498 (1920).

II. Inorganic Syntheses, vol. III, New York—London, 1950, p. 130.

СЕЛЕНИСТАЯ КИСЛОТА (БЕЗВОДНАЯ)

H_2SeO_3

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$$
110,96 18,02 128,98

В фарфоровой чашке растворяют чистую SeO_2 (о получении ее см. на стр. 217) в небольшом количестве воды и раствор (его тщательно защищают от проникновения в него частиц пыли во избежание восстановления SeO_2 до селена!) упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. По охлаждении выделившуюся H_2SeO_3 отсасывают на стеклянной пористой пластинке и для очистки еще раз перекристаллизовывают из воды. Полученный после отсасывания чистый продукт тщательно отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают, оставляя на несколько суток в вакуум-эксикаторе над едким кали. При длительном хранении над концентрированной серной кислотой или над фосфорным ангидридом происходит окончательное обезвоживание с образованием SeO_2.

Свойства. Бесцветные призматические кристаллы, выветривающиеся на сухом воздухе с образованием SeO_2; в присутствии влаги постепенно расплываются. H_2SeO_3 ядовита. Легко поддается восстановлению (уже при действии пыли) с образованием селена.

Плавится при температуре около 70° с образованием светложелтого раствора SeO_2 в воде. D_4^{15} 3,00.

Очень легко растворима в воде. Кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. Rosenheim A., Krause L., Z. anorg. Chem., 118, 177 (1921); Jannek J., Meyer J., ibid., 83, 51 (1913).

СЕЛЕНИТ НАТРИЯ

$Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$

$$H_2SeO_3 + 2NaOH = 2Na_2SeO_3 + 2H_2O$$
$$(\cdot 5H_2O)$$
128,98 80,02 263,05

Концентрированный водный раствор селенистой кислоты обрабатывают точно необходимым для реакции количеством едкого натра, очищенного от примеси карбоната. Раствор упаривают при комнатной температуре в вакууме над хлористым кальцием и в заключение способствуют кристаллизации, потирая стенки сосуда стеклянной палочкой. В сосуде легко образуются пересыщенные растворы, и из них выпадают микроскопически малые игольчатые кристаллы, сросшиеся в пучки. При затравке этими игольчатыми кристаллами насыщенного раствора и при дальнейшем его упаривании можно получить прозрачные призмы длиной до 3 *мм*. Кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре и высушивают без осушающих веществ в эксикаторе на глиняных тарелочках от захваченной ими влаги. Получается «чистый для анализа» продукт $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$.

Свойства. Белые иглообразные (или призматические) кристаллы, устойчивые в обыкновенном воздухе; в сухом воздухе выветриваются с поверхности с выделением воды. Ядовит, чувствителен к действию восстановителей.

При нагревании до 40° происходит превращение гидрата в безводную соль; очень легко растворим в воде; 100 *г* раствора содержат при 20° около 68 *г* $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$.

Литература. Janitzki J., Z. anorg. Chem., 205, 49 (1932).

СЕЛЕНОВАЯ КИСЛОТА

H_2SeO_4

$$SeO_2 + H_2O_2 = H_2SeO_4$$
110,96 34,02 144,98

Окисление проводят в водном растворе, а поэтому вначале получают разбавленный раствор селеновой кислоты, упариванием которого при определенных условиях можно получить безводную кислоту.

В литровой колбе с пришлифованной пробкой и с вплавленной сбоку газоподводящей трубкой, доходящей до дна, растворяют 150 *г* чистой SeO_2 (см. стр.217) в 100 *мл* дестиллированной воды и медленно добавляют 500 *г* 30%-ной H_2O_2 (пергидроль Мерка). Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 12 час., пропуская через нее кислород. Образовавшийся раствор селеновой кислоты содержит в виде примеси только следы H_2SeO_3.

Для концентрирования раствора кислоты главную массу воды отгоняют в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, при пропускании слабого тока воздуха, высушенного над фосфорным ангидридом. Отгонку продолжают до тех пор, пока температура раствора не повысится до 150° (в течение около 4 час.). В результате получается кислота 85—90%-ной концентрации. Для дальнейшего обезвоживания отгонку производят при 1—2 *мм* рт. ст., причем температура в колбе не должна превышать 160°, потому что иначе произойдет разложение с образованием H_2SeO_3. Во избежание местного перегрева боковых стенок колбы выше уровня жидкости нагревать колбу следует не в масляной бане, а на небольшой нагревательной плитке. Когда в холодильнике и приемнике уже перестают конденсироваться капли воды, масля-

нистую жидкость переливают в плоскую чашку и в качестве затравки вносят при 10—15° небольшое количество твердых кристаллов H_2SeO_4. Эти кристаллы можно получить охлаждением нескольких миллилитров раствора в охлаждающей смеси, содержащей сухой лед. Для кристаллизации жидкость оставляют стоять в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Кислота затвердевает тем легче, чем основательнее она обезвожена при предыдущей перегонке. Влагу, захваченную кристаллами, полностью удаляют, пропуская над ними в течение нескольких суток при давлении 5 *мм* рт. ст. воздух, высушенный над фосфорным ангидридом. Выход составляет около 190 *г* 97—98%-ной H_2SeO_4, которая содержит около 2—3% H_2SeO_3.

Свойства. Безводная H_2SeO_4 кристаллизуется в виде бесцветных призматических или игольчатых кристаллов; она в высшей степени гигроскопична.

Т. пл. 58°; расплав имеет значительную склонность к переохлаждению. При нагревании происходит разложение на SeO_2, кислород и воду. $D^{15}_{тв}$ 2,95; $D^{15}_{ж}$ (переохлажденной) 2,60. Очень хорошо растворяется в воде.

Литература. Inorganic Syntheses, vol. III, New York—London, 1950, p. 137; Gilbertson L. I., King G. B., J. Am. Chem. Soc., 58, 180 (1936).

СЕЛЕНАТ НАТРИЯ

Na_2SeO_4

$$H_2SeO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SeO_4 + CO_2 + H_2O$$
$$144{,}98 \quad 106{,}00 \quad 188{,}95$$

125 *г* Na_2CO_3 («чистого для анализа») нейтрализуют приблизительно 210 *г* 85—90%-ного раствора селеновой кислоты (см. стр. 219). Образующийся раствор соли после фильтрования сильно упаривают нагреванием до выпадения большого осадка. Если при этом появляется слабокрасноватая или коричневатая окраска коллоидного раствора селена, то продукт снова разбавляют водой, кипятят и после одно- или двухдневного стояния фильтруют. Затем раствор снова упаривают. Na_2SeO_4 отделяют от маточного раствора отсасыванием (температура при этом не должна превышать 45°) и высушивают, отжимая между листами фильтровальной бумаги. Получается «чистая для анализа» соль.

При более низкой температуре (охлаждение раствора соли льдом и фильтрование на холоду) образуется декагидрат.

Свойства. Na_2SeO_4 образует белые, устойчивые к воздуху кристаллы, изоморфные с Na_2SO_4. D 3,21.

Очень легко растворяется в воде.

Литература. Meyer J., Aulich W., Z. anorg. Chem., 172, 321 (1928).

ТРЕХОКИСЬ СЕЛЕНА-СЕРЫ (СЕЛЕНСУЛЬФУРТРИОКСИД)

$SeSO_3$

$$Se + SO_3 = SeSO_3$$
$$78{,}96 \quad 80{,}07 \quad 159{,}03$$

В запаянной с одной стороны трубке при внешнем охлаждении водопроводной водой жидкую SO_3 обрабатывают небольшими порциями селена. Между отдельными добавками трубку закрывают пробкой, через отверстие которой проходит другая трубка, соединенная с сосудом, содержащим фосфорный ангидрид. Реакция протекает с выделением тепла. Температуру регулируют таким образом, чтобы SO_3 оставалась еще жидкой (на уровне около 15°). Образующаяся $SeSO_3$ выделяется на дне и на стенках сосуда в виде густого темнозеленого масла, которое через некоторое время затвердевает. После введения всего селена в реакцию жидкую SO_2, находящуюся над продуктом реакции, сливают, а захваченные последним остатки отделяют путем отсасывания в вакууме. Остающуюся корку $SeSO_3$ быстро соскребают со стенок стеклянной палочкой с заостренным краем, переносят в ампулы и в них запаивают.

Свойства. Темнозеленое кристаллическое вещество; при обыкновенной температуре некоторое время не разлагается; чувствительно к действию влаги.

При нагревании распадается с окрашиванием в коричневый, желтый, оранжевый и, наконец, красный цвет на SO_2, SeO_2 и селен.

С водой бурно реагирует с образованием H_2SO_4, H_2SO_3, H_2SeO_3 и селена. Растворяется в олеуме и концентрированной серной кислоте; раствор окрашивается при этом в зеленый цвет.

Литература. Weber R., Pogg. Ann., **156**, 531 (1875); Divers E., Shimosé M., J. Chem. Soc. (London), **45**, 201 (1884); Ber. dtsch. chem. Ges., **17**, 858 (1884).

НИТРИД СЕЛЕНА

Se_4N_4

Предостережение! Se_4N_4 представляет собой очень взрывчатое вещество. Уже ничтожное механическое и химическое воздействие вызывает исключительно сильный взрывоподобный распад. Поэтому работать с этим веществом можно только при соблюдении строжайших мер предосторожности.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКА С ДИЭТИЛСЕЛЕНИТОМ В БЕНЗОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

Для получения $OSe(OC_2H_5)_2$ исходными веществами служат C_2H_5ONa и $SeOCl_2$. 20 *г* натрия растворяют с применением обратного

холодильника в 200 *мл* абсолютного C_2H_5OH. По окончании реакции главную массу C_2H_5OH отгоняют и к кашеобразному остатку прибавляют по каплям 70 *г* чистой $SeOCl_2$ (см. стр. 218), охлаждая смесь льдом и часто взбалтывая. Продукт реакции, окрашенный вследствие незначительного выделения селена в цвет клубники, экстрагируют эфиром и эфирную вытяжку высушивают действием Na_2SO_4. Главную массу эфира отгоняют на водяной бане и остаток дважды фракционируют в вакууме, создаваемом водоструйным насосом. Сложный эфир при этом перегоняется в пределах 83—85° при 14 *мм* рт. ст. в виде прозрачной, как вода, жидкости.

Получение Se_4N_4 осуществляют в круглодонной колбе емкостью 100 *мл*, закрытой резиновой пробкой с тремя отверстиями. В пробку вставляют: капельную воронку, газоподводящую трубку, доходящую до самого дна колбы, и газоотводную трубку, присоединенную к колонке с натронной известью. В колбу наливают 20 *г* высушенного над натрием бензола, пропускают через установку ток сухого NH_3, не содержащего воздуха, и затем, продолжая пропускать NH_3, медленно по каплям вводят в смесь 3,1 *г* $OSe(OC_2H_5)_2$. При этом сначала образуется зеленоватая суспензия, которая вскоре с выделением азота окрашивается в буро-красный цвет. Через $1^3/_4$ часа осадок отсасывают и осторожно высушивают при 105°. Затем для очистки от SeO_2 и селена его промывают водой, 10%-ным раствором KCN и, наконец, еще раз водой до тех пор, пока промывная вода не будет больше давать реакцию на присутствие иона CN^-. Сохранять чистый Se_4N_4 в связи с его взрывчатыми свойствами надежнее всего под бензолом. Сухое вещество нельзя помещать в сосуды со стеклянными пробками, так как при открывании таких сосудов, содержащих Se_4N_4, обыкновенно происходит взрыв. Для хранения этого препарата лучше всего пользоваться картонными коробочками.

Синоним. Селенистый азот.

Свойства. Мол. вес. 371,87.

Оранжево-красный аморфный порошок, переходящий после продолжительного стояния под бензолом в кристаллическую форму; взрывается с большой бризантностью при легком надавливании или при сильном нагревании.

Нерастворим в воде; кипящая вода разлагает его медленно на H_2SeO_3, селен и NH_3. Плохо растворим в ледяной уксусной кислоте.

Литература. Strecker W., Schwarzkopf H. E., Z. anorg. Chem., 221, 193 (1934); Schwarzkopf H. E., диссертация, Marburg, 1932.

ТЕЛЛУР

Te

ТЕЛЛУР НАИВЫСШЕЙ ЧИСТОТЫ

Имеющийся в продаже теллур для научных целей следует подвергать еще дополнительной очистке, так как он обычно содержит небольшое количество TeO_2, а также небольшие количества селена, серы и тяжелых металлов (главным образом меди, свинца и серебра). Металл перегоняют в токе водорода, превращают его в хорошо кристаллизующуюся основную соль $Te_2O_3(OH)NO_3$, очищают эту соль многократной перекристаллизацией, прокаливают до образования окисла и восстанавливают солянокислым раствором гидразина до элементарного теллура. При очень высоких требованиях, предъявляемых к чистоте препарата, металл после этого перегоняют еще в высоком вакууме.

Для предварительной очистки теллура его перегоняют в токе водорода. С этой целью его превращают в агатовой ступке в порошок и помещают в большую кварцевую лодочку, которую вдвигают в переднюю часть кварцевой трубки. Не очень быстро пропуская через трубку чистый сухой водород, лодочку постепенно нагревают до красного каления. При этом теллур плавится и по мере повышения температуры образует зеленовато-желтые пары, захватывающиеся водородом и конденсирующиеся в более холодной части трубки с образованием маленьких металлических шариков. Перегонку прерывают после испарения приблизительно 0,9 взятого теллура. В остатке находятся все менее летучие металлы. После охлаждения в токе водорода перегнанный теллур можно легко отделить от стенок трубки и извлечь платиновым пинцетом.

Предварительно очищенный продукт растворяют в концентрированной соляной кислоте с добавлением некоторого количества азотной кислоты; затем избыток азотной кислоты разрушают длительным нагреванием и раствор разбавляют возможно большим количеством воды, но так, чтобы не наступил гидролиз с выделением TeO_2. Раствор отфильтровывают от случайных примесей и затем восстанавливают свежеперегнанным раствором гидроокиси гидразония. Выделившийся теллур промывают водой, затем спиртом и высушивают в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Полученный таким путем мелко раздробленный металл растворяют в азотной кислоте (D 1,25) при 70°. Более высокой температуры следует избегать, иначе выпадет значитель-

ное количество трудно растворимого TeO_2. При упаривании раствора выделяется основной нитрат $Te_2O_3(OH)NO_3$ в виде хорошо образованных больших кристаллов. Соль перекристаллизовывают еще раз из азотной кислоты указанной выше концентрации и прокаливают в фарфоровом тигле в электрической печи до образования TeO_2. Двуокись растворяют в соляной кислоте (D 1,12), восстанавливают раствором гидроокиси гидразония до теллура и этот последний промывают и высушивают, как было указано выше. В связи с тем, что порошок металла все время снова частично окисляется кислородом воздуха с образованием TeO_2, его, наконец, расплавляют в кварцевой лодочке в токе чистого водорода (см. стр. 79) и поддерживают в жидком состоянии до тех пор, пока вся TeO_2 не восстановится и поверхность теллура не станет совершенно блестящей. При очень строгих требованиях к чистоте препарата можно после этого еще раз перегнать препарат из кварцевой лодочки в высоком вакууме при возможно более низкой температуре в запаянной с одной стороны кварцевой трубке.

Чистоту полученного продукта самым надежным образом устанавливают спектральным анализом.

Метод получения монокристаллов теллура расплавлением чистого металла в трубочках малого диаметра и очень медленным его охлаждением описан Шмидом и Вассерманом.

Литература. Hönigschmid O., Sachtleben R., Wintersberger K., Z. anorg. Chem., 212, 242 (1933); Hönigschmid O., Baudrexler H., ibid., 223, 91 (1935); Stähler A., Tesch B., ibid., 98, 1 (1916); Schmid E., Wassermann G., Z. Phys., 46, 653 (1928).

КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР ТЕЛЛУРА

Устойчивые золи теллура можно получить, восстанавливая теллуровую кислоту гидроокисью гидразония.

2—3 *г* очень чистой H_6TeO_6 (см. стр. 228) растворяют в 1 *л* воды наивысшей чистоты (см. раздел «Водород, дейтерий, вода», стр. 80). Этот раствор нагревают на водяной бане до 40—50°. При более высокой температуре в результате дальнейшего восстановления в некоторых случаях может образоваться гель. Подогретый раствор по каплям обрабатывают сильно разбавленным водным раствором Na_2H_4 (1 : 2000) до прекращения изменения окраски образовавшегося гидрозоля. Прибавления избытка восстановителя следует избегать, потому что в этом случае золь становится неустойчивым и быстро коагулирует. Жидкость переливают в заранее приготовленный диализатор или мешочек из пергаментной бумаги и, часто меняя воду с внешней стороны перегородки, подвергают ее диализу до полной очистки.

Литература. Guthbier A., Z. anorg. Chem., 32, 51 (1902); Koll. Z., 4, 180 (1909).

ТЕЛЛУРИСТЫЙ ВОДОРОД

H_2Te

Ввиду того что H_2Te представляет собой ядовитый неприятно пахнущий газ, сильно раздражающий бронхи при вдыхании в большом количестве и вредный для нервной системы, его получение можно производить только под сильной тягой и в установке с очень тщательно уплотненными соединениями.

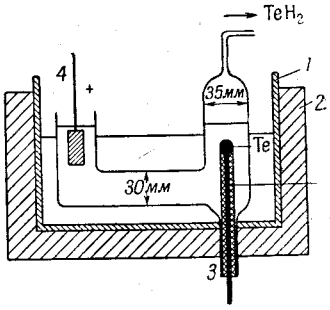


Рис. 154. Получение теллуристого водорода.

I. Катодное восстановление теллура. В связи с лучшими выходами электролитический метод получения H_2Te следует предпочесть методу кислотного разложения теллуридов (см. ниже метод II).

Для получения H_2Te по электролитическому методу применяют прибор (рис. 154), состоящий из стеклянного электролизера, погруженного в ванну из листового цинка *1*. Последняя окружена теплоизолирующим кожухом и внешним деревянным ящиком *2*. Снизу, через патрубок *3* вводят катод. Последний изготовляют из заплавленной с одной стороны тонкостенной стеклянной трубки следующим образом. В трубке расплавляют несколько граммов чистого теллура и, прежде чем он затвердеет, погружают в него медную проволоку. После охлаждения пространство над теллуром заливают гипсом. Затем предварительно надпиленный кончик трубки немного нагревают и, наконец, опустив в воду, отламывают его у места, до которого доходит теллур. Анод *4* представляет собой платиновую пластинку. Стеклянный сосуд заполняют приблизительно до верхнего края анода 50%-ной серной кислотой и охлаждают снаружи холодильной смесью, содержащей сухой лед. По данным Гемпеля и Вебера, образующийся H_2Te быстрее разлагается на свету, а поэтому во время опыта прибор помещают в затемненную комнату. Электролиз проводят

при токе 4,5 *а* и напряжении 75—110 *в*, а давление регулируют таким образом, чтобы теллур на катоде был покрыт только тонким слоем кислоты. Температуру электролита следует поддерживать на уровне 0°, компенсируя охлаждением извне теплоту, в которую превращается электроэнергия. Выделяющуюся смесь газов, содержащую наряду с водородом до 45% H_2Te, пропускают для высушивания через U-образную трубку, наполненную хлористым кальцием, и через другую такую трубку, наполненную стеклянной ватой и фосфорным ангидридом (для соединения стеклянных трубок нельзя пользоваться резиновыми трубками!). Наконец, продукт конденсируют в охлаждаемой жидким воздухом ловушке. Эта ловушка защищена, как обычно, от влаги из воздуха при помощи осушительной трубки. Полученный после вторичного испарения газ достаточно чист для большинства целей.

При очень высоких требованиях, предъявляемых к чистоте препарата, оставшийся в нем в качестве примеси инертный газ удаляют повторной конденсацией продукта до жидкого состояния, вымораживанием его до твердого состояния, отсасыванием в вакууме и, наконец, фракционированной перегонкой или возгонкой всего препарата в высоком вакууме. При этом довольно значительные по величине первый и последний погоны отделяют от главной части продукта.

Продукт лучше всего сохранять в темноте либо в конденсированном состоянии при низкой температуре, либо в газообразном состоянии в запаянных стеклянных колбах. Пользоваться ртутью в качестве изолирующей жидкости не рекомендуется, потому что как бы тщательно ни был высушен H_2Te, он все же будет взаимодействовать со ртутью.

II. $$Al_2Te_3 + 6HCl = 3H_2Te + 2AlCl_3$$
$$436{,}77 \quad 218{,}82 \quad 388{,}89 \quad 266{,}68$$

По Мозеру и Эртлю, Al_2Te_3, служащий исходным продуктом для получения H_2Te, получают из элементов (см. раздел «Алюминий», стр. 391).

Разложение Al_2Te_3 действием кислот осуществляют в установке, изображенной на рис. 155, путем внесения теллурида в кислоту в токе инертного газа. Все части установки до сборки должны быть тщательно высушены, так как H_2Te разлагается влагой с выделением теллура. В колбу *1* емкостью 100 *мл*, служащую для получения H_2Te, наливают 4 н. соляную кислоту, предварительно нагретую до кипения и охлажденную в токе азота. В течение всего опыта через боковую трубку *2*, а также через полый стержень *3* с расширенным коническим концом, пришлифованным к шейке *4* насадки *5*, которая соединена с полым стержнем вакуумной трубкой *6*, пропускают сухой чистый азот. После вытеснения воздуха из установки через шлиф *7* быстро вносят истолченный в крупный порошок Al_2Te_3. Постепенно, слегка постукивая по трубке *2* или наклоняя установку, Al_2Te_3 переводят сначала в насадку *5*, а затем, немного опуская вниз стержень, небольшими порциями—в кислоту. В заключение колбу *1* нагревают в течение короткого времени при

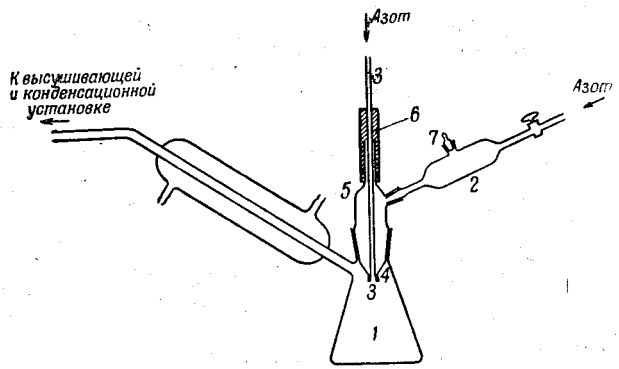


Рис 155. Получение теллуристого водорода.

умеренной температуре до прекращения выделения газа. H_2Te пропускают последовательно через припаянный к колбе *1* небольшой водяной холодильник, осушительную трубку с хлористым кальцием, трубку с фосфорным ангидридом и стеклянной ватой и вымораживают его в охлажденной жидким воздухом ловушке, защищенной от влаги при помощи осушительной трубки. При соответствующих исходных материалах продукт получается, в общем, достаточно чистый. Его можно подвергнуть еще дальнейшей фракционированной перегонке по методу I.

Свойства. Мол. вес 129,63. Бесцветный газ, неприятного запаха, напоминающего запах AsH_3. Ядовит. Разлагается уже от следов воздуха или влаги, а также при соприкосновении с пробкой или резиной (с выделением свободного теллура). Поэтому при его получении отдельные части установки следует соединять по возможности на шлифах. Жидкий H_2Te моментально разлагается на свету и при этом окрашивается. Оказывает ли свет также ускоряющее действие и на распад газа, установить из-за противоречивых литературных данных пока не удалось. По Мозеру, чистый сухой H_2Te является устойчивым соединением даже при освещении его ультрафиолетовыми лучами.

Т. пл. —49°; т. кип. —2°; уже при температуре незначительно превышающей комнатную, начинает распадаться на свои элементы. $D_ж^{-12}$ 2,68; вес 1 *л* H_2Te 6,234 *г*. Растворяясь в воде, быстро разлагается; насыщенный раствор является приблизительно 0,1 н.

Литература. I. Hempel W., Weber M. G., Z. anorg. Chem., 77, 48 (1912); Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Leipzig, 1938,

S. 186; Dennis L. M., Anderson R. P., J. Am. Chem. Soc., **36**, 882 (1914).
II. Moser L., Ertl K., Z. anorg. Chem., **118**, 269 (1921).

ТЕЛЛУРИД НАТРИЯ, ТЕЛЛУРИД КАЛИЯ

Na_2Te, K_2Te

$$2Na + Te = Na_2Te \qquad 2K + Te = K_2Te$$
$$45{,}99 \quad 127{,}61 \quad 173{,}60 \qquad 78{,}20 \quad 127{,}61 \quad 205{,}81$$

Синтез осуществляется в жидком аммиаке без доступа воздуха и влаги. Описание установки и метода работы см. при изложении синтеза K_2S (стр. 188); указания, данные там, применимы во всех деталях к синтезу Na_2Te и K_2Te. Эти препараты отличаются чистотой, соответствующей реактивам, «чистым для анализа».

Свойства. Na_2Te. Белый кристаллический очень гигроскопичный порошок; на воздухе тотчас же разлагается и окрашивается в темный цвет. Т. пл. 953°. *D* 2,90.

Растворим в воде. Из раствора при доступе воздуха быстро выделяется черный порошкообразный теллур. Кристаллизуется по типу *C* 1.

K_2Te. Кристаллическое, гигроскопичное вещество слабо-желтоватого цвета; разлагается при доступе воздуха мгновенно с выделением теллура.

D 2,52.

Растворим в воде; из раствора на воздухе выделяется теллур.

Кристаллизуется по типу *C* 1.

Литература. Klemm W., Sodomann H., Langmesser P., Z. Anorg. Chem., **241**, 281 (1939).

ДИТЕЛЛУРИД НАТРИЯ

Na_2Te_2

$$Na_2Te + Te = Na_2Te_2$$
$$173{,}61 \quad 127{,}61 \quad 301{,}22$$

В закрытую с одной стороны стеклянную трубку из тугоплавкого стекла вводят в атмосфере сильного тока сухого чистого азота около 2,5 *г* Na_2Te и точно требующееся для реакции количество теллура. В трубке при помощи высоковакуумного насоса создают вакуум; затем ее заплавляют под вакуумом и после этого нагревают в течение некоторого времени в электрической печи при 500° до тех пор, пока не получится однородный жидкий расплав (около 45 мин.). После охлаждения образуется серо-черная, очень твердая масса состава Na_2Te_2.

Свойства. Серо-черное микрокристаллическое вещество с металлическим блеском; разлагается в присутствии воздуха и влаги.

Литература. Klemm W., Sodomann H., Langmesser P., Z. anorg. Chem., **241**, 281 (1939); Klemm W., Sodomann H., ibid., **225**, 273 (1935).

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ ТЕЛЛУР (ТЕТРАХЛОРИД ТЕЛЛУРА)

$TeCl_4$

$$Te + 2Cl_2 = TeCl_4$$
$$127{,}61 \quad 141{,}82 \quad 269{,}43$$

Этот синтез проводят в приборе из иенского стекла, изображенном на рис. 156. В связи с сильно гигроскопическими свойствами $TeCl_4$ соединение частей следует осуществлять исключительно путем спайки. Число запаивающихся ампул *1* может быть различным в зависимости

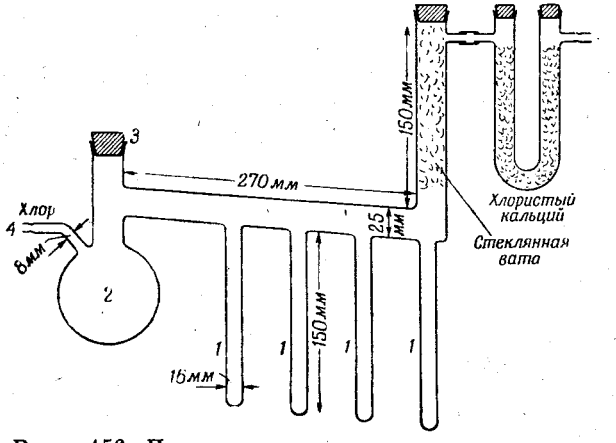


Рис. 156. Получение четыреххлористого теллура.

от числа отдельных проб, которые необходимо отобрать. Прибор перед началом опыта высушивают в течение 12 час. в сушильном шкафу; затем в еще теплую колбу *2* вносят через горло *3* 50 *г* чистого теллура (в порошке или в виде измельченных на крупные кусочки палочек). После этого горло *3* колбы *2* закрывают и на патрубке *4* зажимают резиновую трубку. Затем, откачивая газы и нагревая голым пламенем горелки, удаляют последние пленки адсорбированной на стенках воды из всех частей прибора. После охлаждения прибор отделяют от вакуумной установки и через патрубок *4* начинают пропускать сухой газообразный азот, не содержащий кислорода. После вытеснения всего воздуха через прибор медленно пропускают ток сухого хлора, не содержащего кислорода (стр. 147), и, чтобы вызвать реакцию, одновременно осторожно нагревают колбу *2* пламенем бунзеновской горелки. Сейчас же после начала реакции горелку можно удалить. Через некоторое время содержимое колбы переходит в жидкое состояние и окрашивается при этом сначала в черный, затем в прозрачный темно-красный и, наконец, в янтарно-желтый цвет.

К концу реакции колбу *2* снова слегка нагревают. После того как продукт реакции становится чисто желтым, через прибор при незначительном нагревании пропускают в течение некоторого времени сухую смесь хлора с хлористым водородом для разложения оксихлорида, который может образоваться при реакции. В заключение, нагревая колбу пламенем бунзеновской горелки, продукт перегоняют в медленном токе хлора в ампулы, которые затем запаивают. Выход 95 *г* чистого $TeCl_4$.

Свойства. Белое очень гигроскопичное мелкокристаллическое вещество; расплывается на влажном воздухе с частичным гидролитическим расщеплением.

Т. пл. 224°, т. кип. 390°. Расплав окрашен в желтый цвет, пары—в оранжево-красный. *D* 3,01.

Гидролизуется в воде с образованием HCl и TeO_2. Растворяется в абсолютном спирте и толуоле.

Литература. Inorganic Syntheses, vol. III, New York—London, 1950, p. 140; Suttle J. F., Geckler R. P., J. Chem. Educ., **23**, 135 (1946); Hönigschmid O., Baudrexler H., Z. anorg. Chem. **223**, 91 (1935); Stähler A., Tesch B., ibid., **98**, 1 (1916).

СОЛИ ГЕКСАХЛОРОТЕЛЛУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Необходимый для получения этих солей раствор $TeCl_4$ в соляной кислоте приготовляют обработкой порошкообразного теллура царской водкой, упариванием этого раствора досуха и растворением остатка в точно необходимом количестве концентрированной соляной кислоты.

$(NH_4)_2TeCl_6$

$$\underset{269,44}{TeCl_4} + 2\underset{107,00}{NH_4Cl} = \underset{376,43}{(NH_4)_2TeCl_6}$$

К раствору $TeCl_4$ в соляной кислоте добавляют столько концентрированного водного раствора NH_4Cl, чтобы после перемешивания NH_4Cl не осаждался. При последующем стоянии на воздухе из раствора выпадает желтая комплексная соль в виде прекрасных, относительно крупных октаэдров. Выпадение можно ускорить, пропуская через охлаждаемый раствор HCl; при этих условиях соль осаждается полностью. $(NH_4)_2TeCl_6$ значительно менее чувствителен к влаге, чем аналогичное соединение селена; поэтому после отсасывания и отжимания между листами фильтровальной бумаги эту соль можно высушить на воздухе и сохранять в эксикаторе.

K_2TeCl_6

$$\underset{269,44}{TeCl_4} + 2\underset{149,12}{KCl} = \underset{418,55}{K_2TeCl_6}$$

Раствор $TeCl_4$ смешивают с таким количеством концентрированного водного раствора KCl, чтобы на 1 моль $TeCl_4$ приходилось не более 1 моля KCl, т. е. последний не должен выделяться. Осаждение комплексной соли соответствует осаждению аналогичной соли $(NH_4)_2TeCl_6$. Поскольку калийная соль значительно более чувствительна к влаге воздуха, чем аммонийная, ее целесообразно высушивать в установке, описанной при получении солей гексахлортитановой кислоты (см. раздел «Титан», стр. 553).

Комплексные соли рубидия и цезия гексахлортеллуровой кислоты получают таким же образом.

О получении Tl_2TeCl_6 см. у Энгеля.

Свойства. $(NH_4)_2TeCl_6$ и K_2TeCl_6: желтые октаэдрические кристаллы диаметром около 0,1 *мм*; на воздухе, особенно при смачивании соляной кислотой, постепенно разлагаются, обесцвечиваясь и отщепляя HCl. Аммонийная соль при этом значительно устойчивее, чем калийная. В воде обе соли очень легко подвергаются гидролизу с образованием теллуристой и соляной кислот; при этом обе переходят в раствор. В не слишком разбавленной соляной кислоте они растворяются без разложения, причем калийная соль растворяется легче, чем аммонийная. Последняя может быть перекристаллизована из соляной кислоты.

$(NH_4)_2TeCl_6$ кристаллизуется по типу K_2PtCl_6; K_2TeCl_6 характеризуется оптически отрицательными двуосными кристаллами с двойным лучепреломлением. Для этих солей характерна моноклинная псевдокубическая решетка. Отклонение кристаллической структуры от структуры типа K_2PtCl_6 незначительное.

Литература. Muthmann W., Schäfer J., Ber. dtsch. chem. Ges., **26**, 1004 (1893); Wheeler H. L., Z. anorg. Chem., **3**, 434 (1893); Gutbier A., Flury F., Micheler H., J. prakt. Chem., [2] **83**, 153 (1911); Engel G., Z. Kristallogr., **90**, 357 (1935).

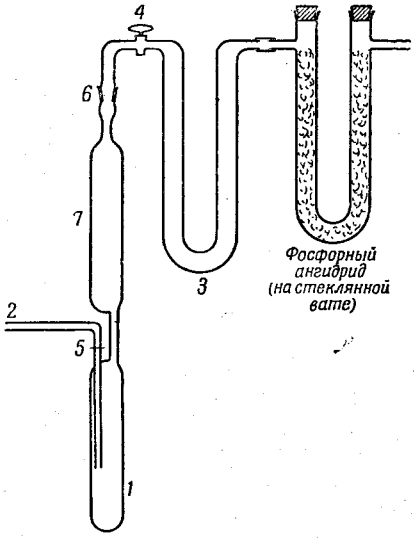
ЧЕТЫРЕХБРОМИСТЫЙ ТЕЛЛУР (ТЕТРАБРОМИД ТЕЛЛУРА)

$TeBr_4$

$$\underset{127,61}{Te} + 2\underset{319,66}{Br_2} = \underset{447,27}{TeBr_4}$$

В продолговатый реакционный сосуд *1* прибора, изображенного на рис. 157, через боковую трубку *2* вводят 5 *г* чистого теллура. Трубка *2* соединена с установкой для очистки азота, из которой поступает либо чистый сухой азот, либо азот, насыщенный парами брома, так как ток азота может быть при желании пропущен через промывную склянку, наполненную сухим бромом, и через присоединенную к ней U-образную трубку, содержащую фосфорный ангидрид и стеклянную вату. Сначала через установку пропускают чистый азот. Затем сосуд *1* охлаждают ледяной водой и пропускают через этот сосуд смесь азота с бромом. Часть брома конденсируется на теллуре и всту-

пает с ним в спокойную реакцию, между тем как остаток конденсируется в пустой U-образной трубке *3*, охлажденной смесью льда с поваренной солью. По разнице между потерей веса промывной склянки с бромом и весом конденсата в трубке *3* определяют количество брома, оставшегося в сосуде *1*. Когда это количество приблизительно в два раза превысит то, которое необходимо для полного переведения теллура в $TeBr_4$, подачу газа прерывают, закрывают кран *4* и оставляют кашеобразный



Р и с. 157. Получение четырехбромистого теллура.

продукт реакции стоять при обыкновенной температуре в течение нескольких часов (лучше всего на ночь), чтобы реакция прошла до конца. Затем кран *4* снова открывают и избыток брома удаляют из прибора током азота при одновременном нагревании сосуда *1* до 50°. С целью очистки продукт возгоняют в вакууме. Для этого трубку *2* запаивают около точки *5*, весь прибор приводят в горизонтальное положение и шлиф *6* присоединяют через осушительную трубку, наполненную фосфорным ангидридом, к водоструйному насосу. При пониженном давлении сосуд *1* нагревают электрической печью до температуры возгонки (около 350°). Выделившийся при 200° в трубке *7* черный конденсат испаряют, нагревая его пламенем горелки. Выделившийся желтый или оранжево-красный порошок представляет собой очень чистый $TeBr_4$, который в особых случаях можно еще лучше очистить аналогичной возгонкой в высоком вакууме. Продукт из-за его гигроскопичных свойств запаивают непосредственно в конденсационном приемнике или быстро переносят в хорошо закрывающийся сосуд.

Свойства. Желтое или оранжевое кристаллическое гигроскопичное вещество. При нагревании происходит частичное разложение с выделением брома, а поэтому $TeBr_4$ при нормальном давлении нельзя без разложения расплавить или подвергнуть перегонке. D^{15} 4,31.

$TeBr_4$ в воде подвергается гидролитическому разложению; он растворим в бромистоводородной кислоте, эфире и ледяной уксусной кислоте.

Литература. Hönigschmid O., Sachtleben R., Wintersberger K., Z. anorg. Chem., **212**, 242 (1933); Brauner B., Monaish. Chem., **10**, 411 (1889).

ЧЕТЫРЕХИОДИСТЫЙ ТЕЛЛУР (ТЕТРАИОДИД ТЕЛЛУРА)

TeJ_4

$$Te(OH)_6 + 6HJ = TeJ_4 + J_2 + 6H_2O$$
$$229{,}67 \quad 767{,}52 \quad 635{,}25 \quad 253{,}82$$

При комнатной температуре сильно концентрированный раствор H_6TeO_6 (см. стр. 228) смешивают с несколько большим (чем эквивалентное) количеством дымящей иодистоводородной кислоты (D 2,00). Мгновенно выпадает тяжелый серый осадок TeJ_4; его отфильтровывают на нуче со стеклянной пористой пластинкой и отжимают на глиняных тарелочках для отделения от захваченной иодистоводородной кислоты. Выпаривая маточный раствор при нормальной температуре, можно получить довольно большое добавочное количество препарата. После высушивания кристаллы промывают несколько раз чистым четыреххлористым углеродом для удаления примешанного к ним иода и, наконец, растирают в порошок под слоем четыреххлористого углерода до тех пор, пока непрерывно возобновляемая промывная жидкость не перестанет окрашиваться иодом. После этого продукт можно считать «чистым для анализа».

Свойства. Серо-стальное кристаллическое вещество, устойчивое также и во влажном воздухе; при нагревании разлагается с выделением иода.

Т. пл. (в запаянной трубке) 280°. D^{15} 5,05.

В воде TeJ_4 подвергается гидролизу (медленно на холоду, быстро при нагревании) с образованием TeO_2 и HJ. Растворим в иодистоводородной кислоте с образованием $H[TeJ_5]$; в незначительной степени растворим в ацетоне.

Литература. Gutbier A., Flury F., Z. anorg. Chem., **32**, 108 (1902); Damiens M., Ann. chim., [9] **19**, 44 (1923).

ДВУОКИСЬ ТЕЛЛУРА (ТЕЛЛУРИСТЫЙ АНГИДРИД)

TeO_2

I. $2Te + 9HNO_3 = Te_2O_3(OH)NO_3 + 8NO_2 + 4H_2O$
255,22 567,18

$Te_2O_3(OH)NO_3 = 2TeO_2 + HNO_3$
319,22

В литровый стакан к суспензии 20 *г* порошкообразного теллура (продажного препарата обычного качества) в 200 *мл* дестиллированной воды медленно прибавляют 95 *мл* концентрированной азотной кислоты (*D* 1,42). Смеси дают постоять, периодически взбалтывая ее около 10 мин. Случайные нерастворившиеся еще после этого примеси (селениды, теллуриды и т. п.) быстро отсасывают и к фильтрату прибавляют еще 65 *мл* концентрированной азотной кислоты. Раствор кипятят до удаления всех окислов азота. Если введенный в реакцию теллур содержит некоторое количество сурьмы или висмута, то выпадают основные нитраты этих металлов, которые в случае необходимости можно отфильтровать через нуч со стеклянной пористой пластинкой. Прозрачный раствор упаривают в стакане емкостью 600 *мл* на водяной бане до объема 100 *мл*, дают охладиться и отсасывают выкристаллизовавшийся $Te_2O_3(OH)NO_3$. Соль промывают водой и высушивают на глиняной тарелочке на воздухе. Для переведения в TeO_2 ее в течение 2 час. нагревают при 400—430° (на песчаной бане или электрической плитке) в фарфоровом сосуде, защищенном от пыли перевернутым стаканом (во избежание восстановления до теллура!). Образовавшаяся TeO_2 имеет чисто белый цвет и является «чистой для анализа». В случае сильно загрязненного исходного вещества $Te_2O_3(OH)NO_3$ можно перед прокаливанием еще раз перекристаллизовать из азотной кислоты (*D* 1,25). После охлаждения чистый продукт во избежание его окрашивания восстанавливающими органическими веществами из воздуха тотчас же помещают в хорошо закрывающийся чистый сосуд. Выход около 21 *г*, что соответствует 84%.

II. $H_6TeO_6 = TeO_2 + {}^1/_2O_2 + 3H_2O$
229,66 159,61 16,00 54,06

Чистую H_6TeO_6 (о получении ее см. на стр. 228) нагревают в фарфоровом тигле или в сосуде из тугоплавкого стекла сначала медленно при 150—200° до выделения главной массы воды, а затем прокаливают в течение некоторого времени при температуре около 600°. При количественном превращении в TeO_2 содержимое тигля после охлаждения имеет чисто белый цвет. Если же оно имеет желтоватый оттенок, то продукт содержит еще некоторое количество TeO_3 и должен быть подвергнут дальнейшему нагреванию. Степень чистоты TeO_2 определяется качеством взятой в реакцию H_6TeO_6.

Свойства. Белое негигроскопичное кристаллическое вещество; в присутствии органических веществ вследствие частичного восстановления окрашивается.

Т. пл. 733°. В расплавленном виде TeO_2 окрашена в темножелтый цвет. *D* 6,02.

Очень мало растворима в воде (менее 1 : 150000); растворима в концентрированных сильных кислотах и щелочах с образованием солей.

Кристаллизуется по типу *C*4.

Литература. I. Inorganic Syntheses, vol. III, New York—London, 1950, p. 143.

II. Staudenmaier L., Z. anorg. Chem., **10**, 189 (1895); Marckwald W., Ber. dtsch. chem. Ges., **40**, 4730 (1907).

ТЕЛЛУРИСТАЯ КИСЛОТА

H_2TeO_3

$K_2TeO_3 + 2HNO_3 = H_2TeO_3 + 2KNO_3$
253,81 126,04 177,63 202,27

Необходимый для получения теллуристой кислоты раствор K_2TeO_3 получают следующим образом. Чистый теллур (см. стр. 221) растворяют в разбавленной HNO_3, раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в 10%-ном растворе KOH. Полученный раствор окрашивают одной каплей фенолфталеина и к нему добавляют из бюретки при 0° по каплям разбавленную HNO_3 до обесцвечивания. Выпадает белый сначала хлопьевидный, затем превращающийся в мелкокристаллический осадок H_2TeO_3. Его отфильтровывают и основательно промывают ледяной водой до получения отрицательной реакции на ионы K^+ и NO_3^- в фильтрате. Продукт сохраняют под слоем дестиллированной воды, так как в сухом состоянии он легко отщепляет воду с образованием более бедных по содержанию воды гидратов TeO_2.

Свойства. Белое аморфное вещество, несколько переменного состава; количество содержащейся в нем воды нередко бывает меньше того, которое соответствует формуле H_2TeO_3; в сухом состоянии H_2TeO_3 утрачивает часть воды, однако под водой она может оставаться неизменяющейся в течение многих дней.

При нагревании до температуры немного выше комнатной происходит все большее обезвоживание вплоть до перехода в TeO_2. Очень плохо растворима в воде (при 18° растворяется около $0{,}3 \cdot 10^{-5}$ *моля/л*).

Литература. Казарновский И., Z. phys. Chem., 109, 287 (1924); Prideaux E. B. R., Millott J. O. N., J. Chem. Soc. (London), **1929**, 2703.

ТЕЛЛУРИТ НАТРИЯ

Na_2TeO_3

$$TeO_2 + Na_2CO_3 = Na_2TeO_3 + CO_2$$
159,61 106,00 221,60 44,01

В платиновом тигле сплавляют эквивалентные количества чистой TeO_2 (см. стр. 227) и Na_2CO_3 «чистого для анализа». Чтобы избежать окисления с образованием теллурата, нагревание следует проводить в атмосфере двуокиси углерода. Как только выделение газа прекратится и образуется прозрачный жидкий расплавленный продукт, последнему дают охладиться в атмосфере двуокиси углерода. Полученная белая кристаллическая масса имеет состав Na_2TeO_3.

Свойства. Белое кристаллическое вещество; при нагревании на воздухе переходит в Na_2TeO_4.

Na_2TeO_3 очень легко растворяется в воде. В растворе разлагается под действием содержащейся в воздухе двуокиси углерода с выделением TeO_2.

Литература. Lenher V., Wolesensky E., J. Am. Chem. Soc., **35**, 718 (1913).

ТРЕХОКИСЬ ТЕЛЛУРА (ТЕЛЛУРОВЫЙ АНГИДРИД)

TeO_3

$$H_6TeO_6 = TeO_3 + 3H_2O$$
229,66 175,61 54,06

I. α-TeO_3

Чистую H_6TeO_6 (см. ниже) медленно нагревают в фарфоровом тигле до 300—320° при периодическом помешивании. После испарения всей воды продукт охлаждают и несколько раз перемешивают на холоду с концентрированной соляной кислотой для удаления образовавшейся TeO_2. Чистую α-TeO_3 основательно промывают водой и высушивают при 100°. Выход около 30%.

Свойства. Окрашенный в интенсивный желтый цвет порошок в противоположность β-TeO_3 не поддается рентгенографическому исследованию.

α-TeO_3, нагретая до температуры около 200°, окрашивается в бурый цвет и при температуре выше 400° переходит в TeO_2 и кислород. D^{15} 5,075.

Почти нерастворима в холодной воде, однако заметно растворима при длительном воздействии в горячей воде с образованием H_6TeO_6. Растворима в крепких щелочах с образованием теллуратов.

II. β-TeO_3

Чистую H_6TeO_6 нагревают с несколькими каплями концентрированной серной кислоты в запаянной трубке в течение 12—15 час. при температуре около 320°. Продукт реакции после этого кипятят для удаления α-TeO_3 с концентрированным едким кали и раствор отсасывают через нуч со стеклянной пористой пластинкой. Остающуюся β-TeO_3 основательно промывают водой и высушивают при температуре около 100°. Выход около 40%.

Свойства. Серое микрокристаллическое вещество, отличающееся в общем значительно меньшей реакционной способностью, чем α-TeO_3.

При нагревании выше 400° распадается на TeO_2 и кислород. D 6,21.

Нерастворима в воде; кислоты и концентрированные щелочи не оказывают на β-TeO_3 никакого действия даже при нагревании и не образуют с ней солей.

Литература. Montignie E., Z. anorg. Chem., **252**, 111 (1943); **253**, 90 (1945); Bull. Soc. chim. France, Mém., **1947**, 564.

ТЕЛЛУРОВАЯ КИСЛОТА

H_6TeO_6

I. $$5Te + 6HClO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 3Cl_2$$
638,05 506,82 216,24 1148,30 212,74

Исходными веществами служат чистый тонкоизмельченный порошкообразный теллур и водный раствор $HClO_3$. Необходимое для окисления 0,1 моля (12,75 *г*) теллура количество кислоты приготовляют, приливая тепловатую смесь 40 *мл* воды с 7,2 *мл* концентрированной H_2SO_4 к раствору 24 *г* $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ в 100 *мл* воды. Приблизительно через 5 час. отделяют декантацией через фильтр выделившийся $BaSO_4$ и в случае необходимости остаток экстрагируют водой. Для окисления указанное количество теллура вносят в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, смачивают 5 *мл* 50%-ного раствора HNO_3 и под тягой прибавляют к нему приблизительно четвертую часть раствора $HClO_3$. При сильном взбалтывании содержимое колбы скоро закипает и реакция протекает при высокой температуре, сопровождаясь сильным выделением хлора, с непосредственным образованием H_6TeO_6. Никоим образом не следует тормозить реакцию путем временного охлаждения. Если в жидкости появятся белые хлопья (H_2TeO_3 или TeO_2), то содержимое колбы следует нагреть на воронке Бабо до кипения, продолжающегося в течение длительного времени. Как только выделение хлора прекратится, к раствору прибавляют большими порциями остаток раствора $HClO_3$ и непрерывным взбалтыванием поддерживают жидкость в кипящем состоянии. Через 30 мин. реакция заканчивается и весь теллур переходит в рас-

твор. Прозрачный раствор выпаривают в фарфоровой чашке (сначала на голом пламени, а под конец на водяной бане) до начала выделения кристаллов (приблизительно $^1/_3$ первоначального объема). Затем чашку ставят на лед и кислоту отделяют в виде мелкой чисто-белой кристаллической муки. Осадок, отфильтрованный через нуч со стеклянной пористой пластинкой, еще раз растворяют для удаления оставшихся следов HCl в горячей дистиллированной воде, раствор обрабатывают несколькими каплями разбавленного раствора $AgNO_3$ и после отфильтровывания AgCl снова упаривают до начала кристаллизации. При медленном охлаждении кислота выделяется в виде прекрасных прозрачных, как вода, кристаллов длиной до 2 *см*. Эти кристаллы отсасывают на стеклянной пористой пластинке, промывают водой, охлажденной до 0°, затем спиртом и эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Из маточного раствора одинаковым объемом спирта удается выделить еще одну мелкокристаллическую фракцию, немного легче растворимую в холодной воде. Общий выход 90—95%.

Другие методы получения. II. H_6TeO_6 можно получить также путем окисления TeO_2 действием $KMnO_4$ в растворе азотной кислоты:

$$5\,TeO_2+2\,KMnO_4+6\,HNO_3+12\,H_2O=$$
$$=5\,H_6TeO_6+2KNO_3+2Mn(NO_3)_2$$

Этот метод несколько сложнее, чем метод I, так как иногда для него приходится отдельно получать TeO_2. Кроме того, H_6TeO_6 для количественного удаления из нее образовавшихся одновременно солей должна быть подвергнута многократной перекристаллизации. Выход 75—85%. Подробное описание методики работы см. в указанной ниже литературе.

III. H_6TeO_6 можно получить из сернокислых и щелочных растворов теллура или TeO_2 действием 30%-ной перекиси водорода и последующего осаждения H_6TeO_6 концентрированной азотной кислотой.

IV. H_6TeO_6 можно получить, окисляя теллур действием HNO_3 и CrO_3. Для удаления образовавшегося $Cr(NO_3)_3$ продукт реакции приходится несколько раз перекристаллизовывать.

Свойства. Мол. вес 229,66.

Бесцветные устойчивые к действию воздуха кристаллы моноклинной или кубической модификации; большие кристаллы принадлежат обыкновенно к моноклинной системе, микрокристаллический же порошок часто состоит из смеси обеих этих кристаллических систем.

При нагревании до температуры 100—220° H_6TeO_6 переходит в твердую нерастворимую в воде полиметателлуровую кислоту, которая выше 220° превращается в TeO_3, а выше 400° разлагается на TeO_2 и кислород. В запаянной трубке H_6TeO_6 плавится при температуре около 136° с образованием концентрированного водного раствора полиметателлуровой кислоты и небольшого количества ортокислоты. D (моноклинной системы) 3,071; D (кубической системы) 3,17.

Легко растворяется в воде, трудно растворяется в концентрированной азотной кислоте. Моноклинная форма принадлежит к пространственной группе C_{2h}^5, кубическая—к пространственной группе O_h^5.

Литература. I. Meyer J., Holowatyj M., Ber. dtsch. chem. Ges., 81, 119 (1948); Meyer J., Franke W., Z. anorg. Chem., 193, 191 (1930).

II. Inorganic Syntheses, vol. III, New York—London, 1950, p. 145.

III. Gilbertson L. I., J. Am. Chem. Soc., 55, 1460 (1933); Gutbier A., Wagenknecht W., Z. anorg. Chem., 40, 260 (1904).

IV. Staudenmaier L., Z. anorg. Chem., 10, 189 (1895).

ТЕЛЛУРАТ НАТРИЯ

$Na_2H_4TeO_6$

$$H_6TeO_6+2NaOH=Na_2H_4TeO_6+2H_2O$$
229,66 80,02 273,64

Умеренно концентрированный раствор H_6TeO_6 (см. стр. 228) обрабатывают при нагревании до кипения эквивалентным количеством концентрированного едкого натра и кипятят его в течение короткого времени. Выпадает микрокристаллический зернистый осадок $Na_2H_4TeO_6$. После охлаждения раствора кристаллы отсасывают, промывают водой, охлажденной до 0°, и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием. Полученная таким образом соль является «чистой для анализа».

Свойства. Белое кристаллическое вещество, устойчивое к действию воздуха.

Распадается при сильном нагревании с образованием Na_2TeO_3.

Очень трудно растворяется в воде.

Литература. Meyer J., Holowatyj M., Ber. dtsch. chem. Ges., 81, 119 (1948); Gutbier A., Z. anorg. Chem., 31, 340 (1902); Rosenheim A., Jander G., Koll. Z., 22, 23 (1918).

ОРТОТЕЛЛУРАТ НАТРИЯ

Na_6TeO_6

I. $$H_6TeO_6+6NaOH=Na_6TeO_6+6H_2O$$
229,66 240,06 361,61

В фарфоровом тигле расплавляют NaOH и вносят в расплавленную щелочь при 290—300° необходимое для реакции количество H_6TeO_6. По окончании реакции тигель медленно охлаждают, затем разбивают и, залив его спиртом, оставляют стоять на 4—5 час. Образовавшийся раствор фильтруют в горячем состоянии и медленно упаривают при комнатной температуре до кристаллизации. Через двое-трое суток выделяются кристаллы $Na_6TeO_6\cdot 2H_2O$ длиной 1—1,5 *см*. Продукт отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. При этом происходит количественное выделение кри-

сталлизационной воды и превращение продукта в белый порошкообразный Na_6TeO_6. Полученная соль является «чистой для анализа».

II. Другой метод получения. Na_6TeO_6 можно также получить, сплавляя Na_2O с Na_2TeO_4 при 700°. Этот метод требует значительных затрат на изготовление приборов. Подробное описание установки и методики проведения синтеза см. в указанной ниже оригинальной литературе.

Свойства. Белый микрокристаллический порошок; на воздухе постепенно переходит в $Na_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$. Легко растворяется в воде.

Литература. I. Meyer J., Holowatyj M., Ber. dtsch. chem. Ges., 81, 119 (1948).

II. Zintl E., Morawietz W., Z. anorg. Chem., 236, 372 (1938).

ТРЕХОКИСЬ СЕРЫ-ТЕЛЛУРА

$TeSO_3$

$$Te + SO_3 = TeSO_3$$
$$127{,}61 \quad 80{,}07 \quad 207{,}68$$

Препарат получают действием избытка расплавленной SO_3 при комнатной температуре без доступа влаги на чистый мелко истертый порошок теллура. Установка и метод проведения опыта такие же, как для аналогичного синтеза S_2O_3. Относительно подробностей можно сослаться на описание синтеза S_2O_3 (стр. 195). Полученный продукт представляет собой темнокрасную α-$TeSO_3$, которую для получения светлобурой β-модификации нужно еще в течение короткого времени нагревать приблизительно при 80°.

$TeSO_3$ расплавляют в атмосфере, не содержащей кислорода, при давлении ниже 1 *мм* рт. ст. и заплавляют в ампулы, в которых препарат при комнатной температуре остается в течение некоторого времени устойчивым.

Свойства. α-Модификация темнокрасного цвета, β-модификация светлокоричневого цвета; обе очень гигроскопичны.

Разлагаются при нагревании выше 90° с образованием SO_2, TeO_2 и теллура.

При взаимодействии с водой протекает бурная реакция с выделением теллура и образованием H_2SO_4, H_2SO_3 и H_2TeO_3. Препарат растворим в олеуме (раствор кроваво-красного цвета). Нерастворим в чистом серном ангидриде.

Литература. Divers E., Shimosé M., Ber. dtsch. chem. Ges., 16, 1008 (1883); Damiens A., C. R., 179, 829 (1924).

РАЗДЕЛ 8

АЗОТ

П. ШЕНК

АЗОТ

N_2

Элементарный азот получают лабораторным путем только в тех случаях, когда он должен быть применен для особых целей. В качестве индифферентного газа можно применять и азот, продающийся в стальных баллонах; в случае применения так называемого азота для лампочек накаливания нет даже необходимости подвергать его очистке. При отсутствии азота этого сорта азот можно очистить по одному из описанных ниже методов. Особенно чистый азот можно получать термическим разложением NH_3 или разложением азидов щелочных металлов.

Получение азота из азидов

$$2NaN_3 = 2Na + 3N_2$$
130,04 45,99 *67, 2 л*

В трубке *1* для разложения (рис. 158) длиной 40 *см* и диаметром 2 *см*, изготовленной из тонкого стекла, находится слой NaN_3 высотой

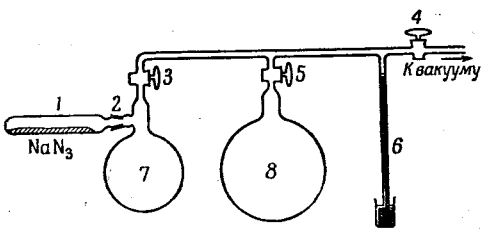


Рис. 158. Получение азота из азидов.

в несколько миллиметров. Предварительно NaN_3 очищают перекристаллизацией и высушивают. Смазанный шлиф *2* обертывают во избежание нагревания влажным сукном. Из всей установки воздух откачивают диффузионным ртутным насосом и высушивают ее путем прогревания в вакууме. При этом нагревают также и трубку, содержащую азид. Однако температуру нагревания трубки нельзя доводить до температуры разложения азида. При помощи небольшого высокочастотного прибора (вакуумметра) следует убедиться в полноте откачки и в газонепроницаемости установки. Трубку *1* равномерно подогревают светящим пламенем горелки, затем закрывают кран *3* и нагревают азид в одном месте до начала процесса разложения. После этого, закрыв краны *4* и *5* и открыв кран *3*, убеждаются в продолжающемся выделении газа путем наблюдения за повышением давления по манометру *6*. Затем перестают нагревать трубку, пока не уменьшится повышение давления; трубку снова нагревают и повторяют все описанное выше до достижения в колбе постоянного давления по манометру. Если при этом в колбе *7* появится осадок тонкого пылеобразного натрия, то газ переводят в колбу *8*. Эти операции повторяют до получения достаточного количества азота. При этом методе можно отказаться от введения тампона из стеклянной ваты для задержки натриевой пыли; тампон обыкновенно очень быстро становится непроницаемым для газа и таким образом закупоривает трубку. Взрыва опасаться не приходится, так как в худшем случае трубка, в которой образуется газ, внезапным увеличением давления просто будет выброшена из шлифа. Полученный азот не требует дальнейшей очистки.

Температура разложения NaN_3 равна 280°; KN_3 разлагается при 360°. Азиды щелочноземельных металлов разлагаются уже при температурах выше 110°.

Свойства. Т. кип. —195,8°; т. пл. —210°. Вес 1 *л* газа 1,2505 *г*.

Литература. Tiede E., Ber. dtsch. chem. Ges., 46, 4100 (1913); 49, 1745 (1916); Justi E., Ann. Phys. (5) 10, 985 (1931).

ОЧИСТКА БАЛЛОННОГО АЗОТА

Очистка от воды, двуокиси углерода и других примесей (паров масла) осуществляется обычным промыванием. Трудности встречаются только при удалении последних следов кислорода. Обычно применяемое пропускание газа над раскаленной медью является достаточным только при незначительных требованиях к чистоте азота, так как при красном калении CuO имеет уже такое давление пара кислорода, которым пренебрегать нельзя. Поэтому для очистки азота целесообразно пользоваться одним из следующих методов.

Очистка при помощи «активной» меди

Мейер и Ронге, основываясь на исследованиях Фрикке, разработали описанную ниже весьма целесообразную методику. Трубку длиной 75 *см* и диаметром 4 *см* (рис. 159) непосредственно обматывают нагревательной проволокой, которая при длине 10 *м* обладает сопротивлением 64 *ом*. При помощи небольшого добавочного сопротивления и термометра температуру внутри трубки поддерживают приблизительно на уровне 170°. Эта температура необходима как при окислении, так и при восстановлении; новые работы показали, что только в таких температурных условиях прибор может работать эффективно в течение долгого времени. Удерживаемая на концах асбестовым уплотнением стеклянная трубка изолирует внутреннюю трубку и защищает ее от потерь тепла, а также одновременно дает возможность наблюдать за содержимым внутренней трубки. Наполнение трубки осуществляется по одному из следующих методов.

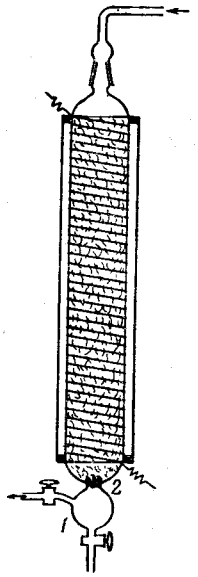


Рис. 159. Удаление кислорода из неочищенного азота (колонка, заполненная медью).

1—водоотделитель; *2*—шлиф. В случае применения приплифованного соединения водоотделитель и трубка могут быть выполнены из различных сортов стекла.

I. 120 *г* $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ растворяют в 2 *л* концентрированного раствора аммиака и раствор выпаривают досуха на водяной бане с 420 *г* очищенного кизельгура. Еще не совсем высушенную лепешку измельчают шпателем на крупные куски величиной 5 *мм* и окончательно высушивают эти куски при 150—180° до тех пор, пока они не приобретут буроватый блеск. После этого пыль отсеивают, а более крупные зерна переносят во внутреннюю трубку. Над ними пропускают водород и после вытеснения всего воздуха трубку начинают нагревать. Образующуюся при восстановлении CuO воду собирают в нижней шарообразной части *1* трубки и спускают через кран. Кран можно также заменить шлифом, который во время процесса восстановления остается открытым. После того как содержимое трубки приобретет темнофиолетовую окраску, прибор можно считать готовым к применению.

II. 250 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 2 *л* воды. К раствору добавляют 250 *г* кизельгура и, сильно перемешивая при температуре 60°, осаждают окись меди раствором 200 *г* NaOH в 500 *мл* воды. Через 10 мин. продукт выливают в 10 *л* дестиллированной воды. После выпадения осадка жидкость спускают при помощи сифона, осадок отсасывают на нуче и основательно промывают. Дальнейшую обработку проводят по методу I.

Азот впускают в прибор сверху. После выхода газа из нижнего конца прибора его подвергают еще раз высушиванию по одному из обычных методов.

Особое преимущество описанного устройства заключается в том, что эффективность прибора можно точно установить по смещению границы между бурой зоной окиси меди CuO, желтой зоной закиси меди Cu_2O и фиолетовой зоной, где находится металлическая медь. Одна загрузка поглощает около 4 *л* кислорода и таким образом может очистить 400 *л* азота от примеси 1% кислорода. Для непрерывной работы два прибора соединяют таким образом, чтобы всегда можно было регенерировать содержимое одного из них во время работы другого. По данным авторов, описывающих также и метод анализа продукта, азот, очищенный по этому методу, содержит менее $4 \cdot 10^{-5}$% кислорода (о реакции на присутствие следов кислорода см. в разделе «Лиминофоры», стр. 805).

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ АЗОТА

ОЧИСТКА АЗОТА АММИАЧНЫМ РАСТВОРОМ МЕДНОЙ СОЛИ

По Вартенбергу, в стальной баллон емкостью 2 *л* кладут 300 *г* медных стружек и прибавляют 300 *мл* раствора, полученного следующим образом. Смешивают 250 *мл* насыщенного раствора NH_4HCO_3, 250 *мл* концентрированного аммиака, 500 *мл* воды и 100 *г* NH_4Cl. После наполнения баллона этим раствором в баллон снова ввинчивают вентиль и вводят азот под давлением

100 *atm*. После этого стальной баллон вращают в течение 8 час. в соответствующем приспособлении (на токарном станке) или встряхивают механически. Азот, выпускаемый из баллона, необходимо еще только очистить серной кислотой, разбавленным едким кали и снова концентрированной серной кислотой и высушить. Можно считать, что полученный газ совершенно не содержит кислорода.

ОЧИСТКА АЗОТА ЩЕЛОЧНЫМ РАСТВОРОМ ДИТИОНИТА

Каутский и Тиле описали очень целесообразное приспособление, при помощи которого можно, отмывая газ щелочным раствором дитионита, получать азот, вполне очищенный от примеси кислорода. Для эффективности очистки важно, чтобы поступающая в раствор струя азота была разделена на мельчайшие пузырьки. Это достигается при помощи глиняных конусов или стеклянных пористых пластинок (см. также гл. I, стр. 62). Подробности описаны в оригинальных работах. Согласно герм. пат. 488159 (класс 18c) от 20/II 1929 г., хорошее действие оказывает добавление натриевой соли антрахинонсульфокислоты.

Литература. Meyer F. R., Ronge G., Z. angew. Chem., **52**, 637 (1939); v. Wartenberg H., Z. Elektrochem., **36**, 295 (1930); Kautsky H., Thiele H., Z. anorg. Chem., **152**, 342 (1926); Kendall E. C., Science, [2] **73**, 395 (1931); Fricke R., Kubach J., Z. Elektrochem., **53**, 76 (1949).

АММИАК
NH_3

Получение аммиака из аммонийных солей в лаборатории уже не практикуется с тех пор, как поступил в продажу чистый синтетический NH_3 в стальных баллонах. Для удаления маловажных примесей, например паров масла, следов двуокиси углерода и т. д., газ достаточно пропустить через свежепрокаленный активированный уголь. Время от времени необходимо либо прокаливать уголь в вакууме, либо обрабатывать его водяными парами.

Для высушивания газ пропускают последовательно через трубку полуметровой длины, наполненную натронной известью, твердым едким кали или окисью бария, и через трубку, наполненную натриевой проволокой. В заключение газ пропускают еще над фосфорным ангидридом, так как предварительно высушенный, как описано выше, аммиак уже не вступает с ним во взаимодействие. Отсутствие признаков этой реакции может служить критерием успешного предварительного высушивания. С большим успехом с целью очистки можно также конденсировать аммиак и растворить в конденсате некоторое количество натрия; в результате из синего раствора испаряется совершенно сухой аммиак. Соответствующая установка описана в гл. I на стр. 67 и сл.

Для получения постоянного запаса чистого аммиака его конденсируют над очень хорошо высушенным NH_4NO_3. Полученная таким образом жидкость отличается очень сильно пониженным давлением пара, а поэтому ее можно сохранять в ампуле, снабженной стеклянным краном, из которой в любое время можно выпустить некоторое количество аммиака.

Свойства. Очень легко растворимый в воде газ. В сжиженном состоянии представляет собой растворитель, подобный воде. При растворении в NH_3 многих веществ обнаруживаются явления, сходные с наблюдаемыми при растворении различных веществ в воде (диссоциация). Аммиак и сам в очень незначительной степени диссоциирует с образованием ионов NH_4^+ и NH_2^-.

Т. кип. —33,4°; т. пл. —77,7°.

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОГО АММИАКА ДЛЯ ЭКСТАГИРОВАНИЯ РАСТВОРИМЫХ В НЕМ ВЕЩЕСТВ

Чтобы разделить путем экстрагирования какую-нибудь смесь твердых веществ, из которых некоторые растворимы в жидком аммиаке

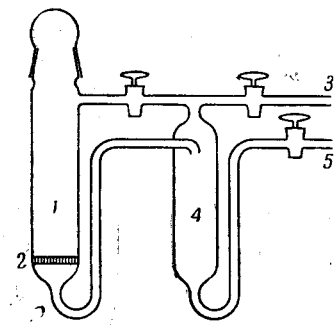


Рис. 160. Экстрагирование жидким аммиаком.

и могут быть им экстрагированы, а другие в нем нерастворимы, можно с успехом пользоваться, кроме прибора, изображенного на стр. 67 (гл. I), также приспособлением, описанным Бильтцем и Ральфсом и улучшенным Г. Яндером, Вендтом и Гехтом. Применение этого приспособления распространено последним из упомянутых авторов также и на работы с жидким SO_2. В приборе, изображенном на рис. 160, исходный твердый материал помещают в колено *1* на ложное дно *2*, изготовленное из стеклянной пористой пластинки, и вводят в это колено через трубку *3* очищенный газообразный аммиак: затем путем глубокого охлаждения (до —78°) газ в колене *1* конденсируют. После того как растворимые в NH_3 вещества перейдут в раствор, можно путем перенесения охлаждающей бани от колена *1* к колену *4* при соответствующем переключении кранов перегнать аммиачный раствор из колена *1*

в колено *4*, так как в первом из них сейчас же возникнет избыточное давление. Нерастворимые вещества останутся в колене *1* (на пластинке *2*); на них можно снова сконденсировать аммиак, открыв соединительный кран и снова охладив колено *1* вместо колена *4*. При повторении всех этих процессов нерастворившийся остаток можно любое число раз подвергнуть экстрагированию и промыванию аммиаком. Аммиак можно снова применить в описанном круговом процессе или же выпустить через трубку *3* в виде газа и возместить новой порцией свежего аммиака. Экстракт собирается в колене *4*, откуда его можно выпустить через трубку *5*. В газовом пространстве в приборе не должно быть посторонних газов, иначе конденсация аммиака в значительной степени нарушается. Поэтому во время процесса очистки непрерывно откачивают газы и в то же время задерживают в нем аммиак путем глубокого охлаждения.

Литература. Biltz W., Rahlfs E., Z. anorg. Chem., 166, 351 (1927); Jander G., Wendt H., Hecht H., Ber. dtsch. chem. Ges., **72**, 698 (1944).

Раствор гидрата окиси аммония

Для получения не содержащего карбоната раствора аммиака «чистого для анализа» его пропускают из стального баллона через трубку, наполненную активированным углем, и трубку, наполненную натронной известью, в хорошо прокипяченную воду (в некоторых случаях можно обойтись и без натронной извести). Склянку наполняют водой не больше чем на две трети вследствие значительного увеличения объема раствора при введении в склянку NH_3. К трубке для вывода аммиака присоединяют трубочку с натронной известью. Трубка, подводящая аммиак, доходит до дна сосуда. Если газ вводится со значительной скоростью, обратного втягивания раствора опасаться не приходится. Охлаждение целесообразно производить, погружая сосуд в холодную воду.

Чистый раствор аммиака, не содержащий карбоната, можно в небольших количествах очень удобно получать также, устанавливая в эксикаторе снизу чашку с чистым концентрированным аммиаком и над ней такую же чашку с прокипяченной дестиллированной водой. Обе чашки оставляют стоять на ночь; на следующий день в чашке с водой образуется желаемый раствор аммиака. Этот метод «изотермической перегонки» можно применять также и для получения других реактивов высокой чистоты.

Свойства. D^{15} 0,882 (насыщенный раствор). При кипячении из этого раствора выделяется аммиак.

Литература. Abrahamczik E., Chemie, **55**, 233 (1942).

АМИД ЛИТИЯ

$LiNH_2$

$$Li + NH_3 = LiNH_2 + {}^1/_2H_2$$
$$6{,}94 \quad 17{,}03 \quad 22{,}97 \quad \textit{11,2 л}$$

Если поместить металлический литий с жидким не содержащим воды аммиаком в трубку для запаивания, то металл растворится в аммиаке с образованием раствора синего цвета. После запаивания этой трубки через две-три недели $LiNH_3$ превратится в соответствии с вышеприведенным уравнением в $LiNH_2$. Ввиду повышения давления трубку помещают в железную защитную трубку и в случае необходимости понижают давление, вскрывая и снова запаивая трубку. При нагревании трубки до 60° реакция заканчивается в течение нескольких часов.

Для получения более значительных количеств описываемого препарата литий помещают в лодочку из серебряной пластинки и нагревают его в электрической печи в атмосфере NH_3. Когда первая бурная реакция пройдет, температуру повышают до 400°. Затем трубке дают охладиться в токе NH_3.

Свойства. Прозрачные блестящие бесцветные кристаллы. Плавятся в пределах 380—400°. Возгоняются в токе NH_3. При нагревании в вакууме до 450° выделяется NH_3 и образуется Li_2NH, который только при 750—800° разлагается на литий, азот и NH_3. $D^{17,5}$ 1,178.

Литература. Titherley A. W., J. Chem. Soc. (London), 65, 517 (1894); Ruff O., Geisel E., Ber. dtsch. chem. Ges., 39, 840 (1906); 44, 505 (1911).

АМИД НАТРИЯ

$NaNH_2$

$$Na + NH_3 = NaNH_2 + {}^1/_2H_2$$
$$23{,}00 \quad 17{,}03 \quad 39{,}02 \quad \textit{11,2 л}$$

I. Небольшие количества $NaNH_2$ получают, нагревая до умеренной температуры в токе аммиака металлический натрий, очищенный от корочек и керосина; процесс проводят в никелевой лодочке, находящейся в фарфоровой или стеклянной трубке. Температура должна достигать приблизительно 300°. Аммиак предварительно необходимо особенно тщательно высушить. Перед началом реакции проверяют, весь ли воздух вытеснен из прибора. Конец

реакции устанавливают, улавливая отходящие газы в пробирку над ртутью и погружая после этого пробирку в воду. Если после поглощения NH_3 в пробирке не остается водорода, то реакцию можно считать законченной. После этого прибору дают охладиться в медленной струе NH_3.

II. Более значительные количества $NaNH_2$ можно получить по методу Денниса и Брауна следующим образом.

В железный сосуд, снабженный крышкой (рис. 161), вставляют никелевую чашку, в которой находится 100 *г* чистого металлического

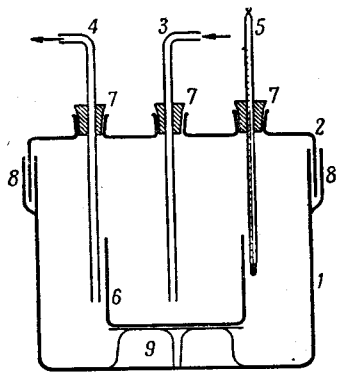


Рис. 161. Получение амида натрия.

1—сосуд из листового железа; *2*—крышка; *3*—газоподводящая трубка; *4*—выпускная трубка; *5*—термометр; *6*—никелевая чашка; *7*—асбестовые пробки; *8*—асбестовое уплотнение; *9*—треножник.

натрия, хорошо очищенного от корок и остатков керосина. Затем впускают, как описано выше, чистый сухой газообразный NH_3. Все это нагревают и после расплавления металлического натрия погружают в него газоподводящую трубку. Аммиак из стального баллона должен поступать непрерывной струей. Необходимо включить предохранительный клапан, чтобы при внезапно случающейся закупорке не возникло никаких затруднений. Температуру следует поддерживать около 350° и никогда не давать ей падать ниже 250°. Приблизительно через 5—7 час. трубку вынимают из расплавленной массы и производят, как описано выше, испытание на полноту реакции; затем продукту дают охладиться в токе аммиака.

В еще больших количествах $NaNH_2$ можно получить, проводя реакцию в тщательно очищенной и отполированной внутри железной реторте, в которую можно поместить около 500 *г* натрия. Трубка для подвода аммиака должна доходить непосредственно до поверхности расплавленного металла. Ввиду того что реакция, особенно вначале, протекает очень быстро, необходимо предусмотреть достаточно большое по объему и эффективно действующее приспособление для высушивания аммиака. Реторту нужно нагревать приблизительно до 300°.

Необходимо внимательно следить за тем, чтобы доступ воздуха к реакционной массе был невозможен. Вследствие энергичного поглощения аммиака особенно в начале процесса всегда угрожает опасность, что в случае засасывания воздуха в сосуд произойдет взрыв.

Свойства. Белая лучистая кристаллическая масса. Энергично реагирует с водой.

Т. пл. 155°.

Литература. Titherley A. W., J. Chem. Soc. (London), 65, 504 (1884); Wislicenus J., Ber. dtsch. chem. Ges., 25, 2084 (1892); Dennis L. M., Browne A. W., Z. anorg. Chem., 40, 95 (1904).

СУЛЬФАТ ГИДРАЗИНА

$N_2H_6SO_4$

$$2NH_3 + NaOCl + H_2SO_4 = N_2H_6SO_4 + NaCl + H_2O$$

34,06 74,46 98,09 130,14 58,46 18,02

В литровую коническую колбу наливают 200 *мл* 20%-ного аммиака и 5 *мл* 1%-ного раствора желатины и затем 100 *мл* 1 н. раствора гипохлорита натрия. Раствор быстро нагревают до кипения и кипятят в течение 30 мин.; в результате весь избыток аммиака улетучивается, а жидкость упаривается приблизительно до половины своего объема. Затем смесь быстро охлаждают, тепловатый раствор нейтрализуют серной кислотой до pH $\sim$ 7—8 (пользуясь бумажкой для измерения pH) и оставляют на некоторое время стоять до выделения серых хлопьев желатины. После этого раствор фильтруют и фильтрат сильно подкисляют серной кислотой. Смесь оставляют стоять в течение ночи и на следующий день отсасывают сульфат гидразина. Он получается уже достаточно чистым и может быть еще лучше очищен перекристаллизацией из кипящей воды.

Пфейффер и Симонс рекомендуют вместо раствора желатины добавлять «трилон В», образующий истинные растворы с водой и устойчивые комплексные соединения с тяжелыми металлами, оказывающими каталитическое действие на разложение промежуточно образующегося монохлорамина. Однако рекомендуемая названными авторами методика обеспечивает лишь приблизительно 20%-ный выход и поэтому пока еще не имеет никаких преимуществ перед другими методами.

Свойства. Толстые таблички или призмы со стеклянным блеском. В холодной воде растворяется с трудом (при 22° 3,05 *г* в 100 *мл* воды), в горячей воде—легко. Не растворяется в спирте.

Т. пл. 254° (с разложением).

Литература. Raschig F., Ber. dtsch. chem. Ges., **40**, 4588 (1907); Pfeiffer P., Simons H., ibid., **80**, 127 (1947).

ГИДРАТ ГИДРАЗИНА

$N_2H_4 \cdot H_2O$

$$\underset{130,14}{N_2H_6SO_4} + \underset{112,22}{2KOH} = \underset{50,07}{N_2H_4 \cdot H_2O} + \underset{174,27}{K_2SO_4} + \underset{18,02}{H_2O}$$

В медной или серебряной реторте смешивают 100 *г* сухого сульфата гидразина с таким же количеством порошкообразного KOH, добавляют 5 *мл* воды и перегоняют образующийся гидрат гидразина через нисходящий стеклянный холодильник. Первоначально нагревание является излишним, однако к концу реакции для завершения необходимо подвергнуть смесь сильному нагреванию. Гидрат гидразина, в котором еще содержится вода, очищают фракционированной перегонкой. Чистый гидрат гидразина перегоняют в пределах 117—119°. Из первых погонов получают снова сульфат гидразина (около 25% теоретического).

Свойства. Сильно светопреломляющая дымящая на воздухе довольно тяжелоподвижная жидкость; имеет своеобразный запах, непохожий на запах аммиака. С водой и спиртом смешивается; не смешивается с эфиром, хлороформом и бензином.

При 739,5 *мм* рт. ст. т. кип. 118,7°.

ГИДРАЗИН

N_2H_4

$$\underset{50,07}{N_2H_4 \cdot H_2O} = \underset{32,05}{N_2H_4} + \underset{18,02}{H_2O}$$

В колбу для фракционированной перегонки с пришлифованной пробкой и пришлифованным термометром помещают 100 *г* гидрата гидразина и 100 *г* NaOH в таблетках. Можно пользоваться либо пришлифованным к колбе холодильником, либо применять колбу с достаточно длинной непосредственно припаянной к ней охлаждающей трубкой. Однако нагревание производят в масляной бане весьма медленно, чтобы достичь температуры кипения гидразина только через 2 часа. К этому моменту весь NaOH должен уже раствориться в жидкости. Температура масляной бани должна достигать приблизительно 120°. После начала перегонки колбу продолжают медленно нагревать, пока температура масляной бани не достигнет приблизительно 150°. При этом отгоняется чистый безводный гидразин. Выход почти количественный.

Свойства. Маслянистая сильно дымящая жидкость. Сильно разъедает пробку, каучук и другие органические вещества. Затвердевает при 0°. Кипит при 113,5° (761,5 *мм* рт. ст.). В склянках с притертыми пробками можно сохранять в течение неограниченно долгого времени. Вещество горючее. С водой и спиртами смешивается. В других растворителях растворяется в большинстве случаев лишь в незначительной степени.

Литература. Raschig F., Ber. dtsch. chem. Ges., **43**, 1927 (1910); Schlenk W., Weichselfelder Th., ibid., **48**, 669 (1915).

АЗОТИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

HN_3

$$\underset{65,02}{NaN_3} + \underset{98,09}{H_2SO_4} = \underset{43,03}{HN_3} + \underset{120,08}{NaHSO_4}$$

К раствору NaN_3 прибавляют немного лакмуса и приливают при 60° серную кислоту (разбавленную водой в отношении 2 : 1) до образования избытка последней, и затем медленно отгоняют азотистоводородную кислоту. Многократной фракционированной перегонкой получают 91%-ную кислоту, которую перегонкой над хлористым кальцием можно получить в безводном состоянии. Однако при проведении синтеза по этому методу иногда происходят необыкновенно сильные взрывы. Сравнительно безопаснее можно получить HN_3 по Гюнтеру и Мейеру, заменив H_2SO_4 стеариновой кислотой. NaN_3 смешивают со стеариновой кислотой в колбе с непосредственно припаянной к ней охлажденной до —40° ловушкой. В приборе создают вакуум и колбу нагревают. После этого NH_3 очищают перегонкой при температуре от —50 до —80°.

Свойства. Прозрачная, как вода, жидкость. Т. кип. 37°; т. пл. —80°. Отличается легкоподвижностью и чрезвычайной взрывчатостью. Однако растворы ее, даже высококонцентрированные, сравнительно безопасны. Запах невыносимо резкий. При вдыхании ощущается головокружение, головная боль и сильное раздражение слизистых оболочек.

Литература. Dennis L. M., Isham H., J. Am. Chem. Soc., **29**, 27 (1907); Günther P., Meyer R., Z. Elektrochem., **41**, 541 (1935); Einig J., герм. пат. 435654, C., **1926**, II, 3072; Hoth W., Pyl G., Z. Angew. Chem., **42**, 888 (1929); Browne A. W., J. Am. Chem. Soc., **27**, 551 (1905); Martin J., J. Am. Chem. Soc., **49**, 2133 (1927); Audrieth L. F., Chem. Rev., **15**, 169 (1934).

Растворы азотистоводородной кислоты

Вследствие чрезвычайной взрывчатости чистой HN_3 целесообразно работать только с такими ее растворами, которые сравнительно безопасны.

I. ВОДНЫЙ РАСТВОР

15 *г* NaN_3 и 5 *г* NaOH растворяют в 150 *мл* воды в дестилляционной колбе емкостью 250 *мл*. Эта колба снабжена капельной во-

ронкой и эффективным холодильником. Конец холодильника, который через форштос соединен с колбой для отсасывания емкостью 500 *мл*, в которую наливают 100 *мл* воды. К колбе для отсасывания присоединена трубка, непосредственно выходящая в вытяжной канал. Содержимое колбы нагревают до точки кипения (это очень важно!) и затем по каплям добавляют в нее 90 *мл* 40%-ной H_2SO_4. Перегонку продолжают до тех пор, пока в колбе останется не более 50 *мл* раствора. Таким образом получают раствор, содержащий около 3% HN_3 (0,6—0,7 н.). Добавление NaOH перед началом реакции представляет собой меру предосторожности, гарантирующую от образования в холодном растворе HN_3 чрезмерно высокой концентрации.

II. БЕЗВОДНЫЙ ЭФИРНЫЙ РАСТВОР

Поскольку распределение HN_3 между водой и эфиром определяется отношением 1 : 7, азотистоводородную кислоту можно экстрагировать из водных растворов эфиром. Однако и в этом случае лучше применять перегонку и поступать нижеследующим образом. 30 *г* NaN_3 растворяют в 100 *мл* воды, добавляют 150 *мл* эфира и переливают раствор в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*. Эта колба снабжена шариковой насадкой Рейтмейера с холодильником и соответствующим приемником, содержащим 100 *мл* эфира. Приемник охлаждают льдом. Круглодонная колба снабжена еще, кроме того, капельной воронкой, конец которой погружен в жидкость; из этой воронки медленно приливают к раствору 30 *мл* концентрированной H_2SO_4. Значительная часть эфира и HN_3 перегоняются уже во время добавления H_2SO_4. Остаток перегоняют, нагревая его на паровой бане. Эфирный дестиллят высушивают хлористым кальцием и затем отгоняют от последнего.

Литература. Frost W. S., Cothran J. C., Browne A. W., J. Am. Chem. Soc., 55, 3516 (1933); Audrieth L. F., Gibbs C. F., Inorganic Syntheses, vol. I, New York—London 1939, S. 77.

АЗИД НАТРИЯ

NaN_3

$$2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$$
$$78{,}06 \quad 44{,}02 \quad 65{,}02 \quad 40{,}01 \quad 17{,}04$$

Для получения азида натрия пользуются таким же прибором, как и для получения амида натрия (см. рис. 161 на стр. 285). После получения амида натрия вместо баллона с аммиаком присоединяют прибор для получения N_2O из нитрата аммония (см. рис. 163, стр. 241). Газоотводная трубка для N_2O связана с тройником, одна трубка которого погружена в ртуть. Последняя служит предохранительным клапаном на случай закупорки газоподводящей трубки. Вода, образующаяся вместе с N_2O, остается в приемнике (см. рис. 163). Газ еще раз основательно высушивают над натронной известью и едким натром и затем пропускают в реакционный сосуд (см. рис. 161). Трубку для N_2O не следует погружать в расплавленный амид натрия, так как NaN_3 при данной температуре реакции представляет собой твердое тело и может закупорить трубку. Для превращения 25 *г* $NaNH_2$ в NaN_3 требуется затратить около 5 час. Полученный таким образом сырой продукт, если он не будет непосредственно сейчас же после его получения применен для синтеза HN_3 или других азидов, следует еще перекристаллизовать из воды.

Другие методы получения.

$$N_2H_4 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O$$

5 *г* гидрата гидразина растворяют в 50 *мл* эфира, раствор охлаждают льдом и добавляют к нему 37,5 *мл* 4 н. раствора метилата натрия и 12,6 *мл* этилнитрита. Раствору дают сначала постоять в течение некоторого времени на льду, а затем медленно доводят до комнатной температуры. Выделившийся NaN_3 после отсасывания промывают смесью метилового спирта с эфиром. Если нет гидрата гидразина, можно с раствором метилата растереть соответствующее количество сульфата гидразина, затем отфильтровать выделившийся сульфат натрия и полученный таким образом раствор после добавления эфира обработать этилнитритом. В дальнейшем поступают так же, как было описано выше.

Наконец, можно также растворить 26 *г* сульфата гидразина в 140 *мл* раствора едкого натра, содержащего 28 *г* NaOH, добавить 22 *мл* этилнитрата и встряхивать смесь в толстостенной закрытой склянке в течение 6 час. Непрореагировавший этилнитрит отгоняют затем током воздуха. Спирт удаляют на водяной бане путем пропускания воздуха, и раствор применяют непосредственно для получения HN_3.

Свойства. Бесцветные кристаллы. При нагревании распадается на азот и натрий. Растворимость при 17°: 42 *г* в 100 *г* воды; 0,3 *г* в 100 *г* спирта.

Литература. Dennis L. M., Browne A. W., Z. anorg. Chem., 40, 95 (1904); Wislicenus W., Ber. dtsch. chem. Ges., 25, 2084 (1892).

АЗИД СВИНЦА

$Pb(N_3)_2$

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaN_3 = Pb(N_3)_2 + 2NaNO_3$$
$$331{,}23 \quad 130{,}04 \quad 291{,}25 \quad 170{,}02$$

Раствор NaN_3 при хорошем перемешивании осаждают раствором $Pb(NO_3)_2$ (по приведен-

ному выше уравнению). Смесь необходимо перемешивать очень сильно, чтобы предотвратить образование крупных кристаллов, так как в некоторых случаях уже поломка кристалла может вызвать детонацию. Выделившийся кристаллический порошок собирают на нуче, промывают водой и высушивают в эксикаторе.

Свойства. Мелкокристаллический белый порошок. Плохо растворим в воде. При ударе или толчке взрывается. Применяется в качестве инициирующего взрывчатого вещества.

ХЛОРАЗИД

N_3Cl

$$NaN_3 + Cl_2 = N_3Cl + NaCl$$
$$65{,}02 \quad 70{,}91 \quad 77{,}48 \quad 58{,}46$$

I. Раствор хлоразида в CCl_4 получают, смешивая раствор NaN_3 в воде с раствором NaOCl, по приведенному выше уравнению добавляют CCl_4, который переходит в нижний слой, и при сильном помешивании подкисляют борной или уксусной кислотой. Наконец, оба слоя отделяют друг от друга в делительной воронке.

II. Газовую смесь ClN_3 и азота получают, перемешивая растворы, содержащие по 1 молю NaN_3 и NaOCl, и медленно приливая из капельной воронки раствор борной или разбавленной уксусной кислоты. Одновременно в колбу через погруженную в раствор трубку пропускают ток азота, который сейчас же вытесняет образовавшийся ClN_3.

Этот метод оказался более безопасным, чем метод, основанный на получении газа в вакууме, при котором иногда происходят взрывы. Разбавленный газообразным азотом ClN_3 лучше всего немедленно пропустить в безводный растворитель, например в алифатический углеводород, хлороформ, четыреххлористый углерод или метиловый спирт.

Еще один метод получения. Раствор ClN_3 в эфире можно также получить, пропуская хлор в суспензию AgN_3 в эфире и отфильтровывая раствор от образовавшегося AgCl. Аналогично можно получать также и BrN_3.

Свойства. Конденсируется при —15° в виде оранжевой жидкости. Затвердевает при температуре около —100° с образованием желтой чрезвычайно взрывчатой массы. Температуры плавления и кипения точно установить до сих пор не удалось в связи со взрывчатостью этого соединения.

Литература. Raschig F., Ber. dtsch. chem. Ges., **41**, 4149 (1908); Frierson W. J., Kronrad J., Browne A. W., J. Am. chem. Soc., **65**, 1696, 1698 (1943).

МОНОХЛОРАМИН

NH_2Cl

$$NH_3 + Cl_2 = NH_2Cl + HCl$$
$$17{,}04 \quad 70{,}91 \quad 51{,}50 \quad 36{,}47$$

В 250 *мл* 2 н. раствора NaOH пропускают при хорошем охлаждении хлор в количестве, необходимом по вычислению для превращения его в NaOCl (но не больше!). В охлажденный до 0° раствор добавляют еще несколько кусочков льда и вливают сразу 250 *мл* предварительно также охлажденного 1 н. раствора NH_4OH. Смесь после этого переливают в дестилляционную колбу со змеевиковым холодильником, охлаждаемым льдом. После этого в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, сейчас же отгоняют при 30—40° около 50—60 *мл*. Полученный таким образом раствор хлорамина устойчив при 0° в течение некоторого времени, однако хлористый водород, образующийся при его разложении, ускоряет дальнейший его распад, а поэтому лучше иметь в растворе некоторый избыток аммиака. Для выделения монохлорамина из раствора последний переливают в дестилляционную колбу, соединенную с осушительной трубкой, наполненной прокаленным карбонатом калия. К этой осушительной трубке присоединяют охлаждаемую жидким воздухом ловушку. После откачки газа из колбы с раствором ее подвергают незначительному нагреванию. Выделяющийся монохлорамин проходит над карбонатом калия, очищается таким образом от захваченных им водяных паров и собирается в газовой ловушке. Затем при —60° откачивают захваченный препаратом аммиак.

Следует иметь в виду, что вследствие разложения во время описанных операций образуется NCl_3, который может вызвать сильный взрыв.

Свойства. Т. пл. —66°. Бесцветные кристаллы. Очень легко разлагается.

Литература. Markwald H., Wille W., Ber. dtsch. chem. Ges., **56**, 1319 (1923).

ХЛОРИСТЫЙ АЗОТ

NCl_3

$$NH_3 + 3Cl_2 = NCl_3 + 3HCl$$
$$17{,}04 \quad 212{,}73 \quad 120{,}38 \quad 109{,}41$$

Получение в растворе. В литровую круглодонную колбу вводят 225 *мл* смеси хлороформа с 10—20% четыреххлористого углерода. Затем к этой смеси добавляют 600 *мл* 10%-ного раствора $(NH_4)_2SO_4$. Колбу закрывают затем корковой пробкой с двумя пропущенны-

ми через нее стеклянными трубками для подведения и отвода газов. Газоотводную трубку присоединяют к колбе, содержащей щелочь для поглощения избытка хлора. Затем газоподводящую трубку присоединяют к баллону с хлором или к прибору для его получения и, сильно встряхивая колбу, пропускают в раствор в течение получаса хлор в количестве, которое образуется из 60 *г* $KMnO_4$ и 300 *мл* концентрированной соляной кислоты (около 20 *л*). Раствор при этом немного нагревается. Однако если раствор сначала хорошо охладить, то дальнейшее его охлаждение обыкновенно оказывается излишним. Затем разделяют оба слоя и промывают хлороформенный слой 5%-ным раствором $(NH_4)_2SO_4$, основательно встряхивая смесь этих растворов в течение 5 мин. Под конец обе жидкости как можно тщательнее отделяют друг от друга и высушивают раствор в хлороформе хлористым кальцием. Раствор содержит лишь около 12% NCl_3.

Свойства. Раствор при хранении его в темноте под раствором $(NH_4)_2SO_4$ устойчив в течение нескольких дней. Перед употреблением его после повторного основательного встряхивания отделяют от раствора $(NH_4)_2SO_4$ и высушивают, как было указано. Работа с такими растворами не опасна до тех пор, пока содержание NCl_3 в них не превышает 18%.

Литература. Noyes W. A., J. Am. chem. Soc., **50**, 2902 (1928); Bray W. C., Dawell C. T., ibid; **39**, 896, 905 (1917); Noyes W. A., Haw A. B., ibid., **42**, 2167 (1920).

ИОДИСТЫЙ АЗОТ

$$6J + 5NH_3 = NJ_3 \cdot NH_3 + 3NH_4J$$
$$761{,}46 \quad 85{,}15 \quad 411{,}77 \quad 434{,}85$$

Вливая спиртовый раствор иода в воду, получают суспензию очень тонко измельченного иода. Иоду дают отстояться, отфильтровывают его и промывают водой. После этого иод обрабатывают сильно концентрированным охлажденным до 0° водным раствором аммиака, дают осадку отстояться, сливают аммиак и повторяют эту операцию несколько раз. Образовавшийся в результате этой обработки продукт отфильтровывают на нуче (через бумажный фильтр), многократно промывают спиртом и, наконец, эфиром. Фильтр, еще сильно смоченный эфиром, вынимают из воронки; после высушивания к нему уже нельзя прикасаться на воздухе, потому что даже самое легкое прикосновение вызывает немедленную детонацию образовавшегося иодистого азота. Полученные таким образом препараты часто содержат еще меньше NH_3, чем должно быть по приведенной выше формуле. Чистый же NJ_3 до сих пор получить не удалось.

Для лекционных целей взрывчатый иодистый азот можно получить гораздо проще, осаждая раствор KJ_3 концентрированным раствором аммиака и промывая отфильтрованный осадок спиртом и эфиром.

Свойства. Черно-бурый порошок. Взрывается при самом легком прикосновении. Даже под водой в некоторых случаях происходит детонация. Поэтому хранение его невозможно.

Литература. Mallet, Chem. News, **39**, 257 (1879); Szuhay J., Ber. dtsch. Chem. Ges., **26**, 1933 (1893).

ТРЕХБРОМИСТЫЙ АЗОТ (ТРИБРОМИД АЗОТА)

В отношении данных о получении аммиаката трехбромистого азота $NBr_3 \cdot 6NH_3$ следует обратиться к оригинальной статье [M. Schmeisser, Z. anorg. Chem., 246, 284 (1941)].

ТИОНИЛИМИД

SONH

$$SOCl_2 + 3NH_3 = SONH + 2NH_4Cl$$
$$118{,}98 \quad 51{,}09 \quad 63{,}08 \quad 107{,}00$$

Реакцию, соответствующую приведенному выше уравнению, с образованием SONH чрезвычайно легко провести в газовой фазе, если

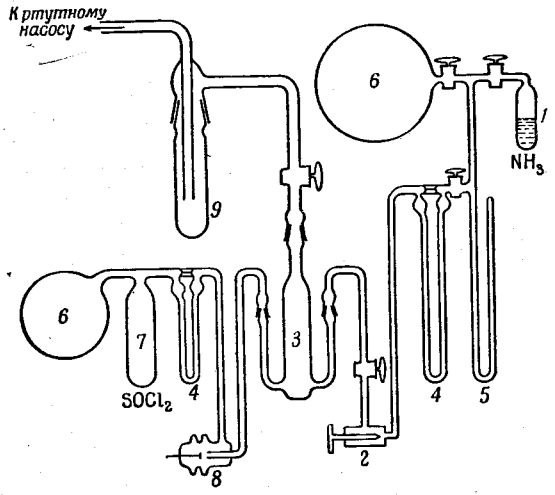


Рис. 162. Получение тионилимида.

строго избегать избытка NH_3. При его ничтожнейшем избытке тотчас же начинается полимеризация с образованием окрашенных в красный цвет продуктов. Лучше всего пользоваться установкой, изображенной на рис. 162.

В ампулу *1* вводят высушенный над натрием аммиак. Из ампулы *1* его можно выпустить через

вентиль *2* с тонкой регулировкой в реакционный сосуд *3*. Реометр *4*, ртутный манометр *5* и буферная колба *6* емкостью около 1 *л* служат для того, чтобы можно было регулировать и сохранять постоянной скорость, с которой газ поступает в реакционный сосуд. Аналогичное приспособление служит для того, чтобы пары $SOCl_2$, находящиеся в сосуде *7*, поступали в реакционный сосуд при постоянных условиях в стехиометрическом соотношении с NH_3. В связи с агрессивностью $SOCl_2$ по отношению к смазке кранов и к ртути, а также и к другим металлам, для регулирования и отключения части установки лучше всего пользоваться стеклянным клапаном *8* Боденштейна (см. гл. I, стр. 50). Оба реометра наполняют бромнафталином. Перед проведением работы с NH_3 и $SOCl_2$ реометры калибрируют таким образом, чтобы газы, поступающие в ловушку *9*, в течение определенного времени при определенном давлении и определенной скорости истечения можно было сконденсировать в этой ловушке и после этого оттитровать. SONH получают в этом случае следующим образом. Прежде всего, регулируя клапан *8*, устанавливают желаемую скорость струи $SOCl_2$, причем запасной сосуд с $SOCl_2$ поддерживают на льду в условиях постоянной температуры. Таким же образом поддерживают на постоянном уровне и температуру в сосуде с аммиаком и устанавливают соответствующую скорость истечения последнего. При этом всегда должен оставаться очень небольшой избыток $SOCl_2$. Затем ловушку *9* охлаждают жидким воздухом (разумеется, перед ртутным насосом, при помощи которого из всей установки откачивают газы, необходимо установить, по меньшей мере, одну, а лучше две ловушки, охлажденные жидким воздухом). В ловушках тотчас собирается бесцветный конденсат SONH. Для случая, когда диаметр соединительной трубки между ловушками и реакционным сосудом равен приблизительно 10 *мм*, в течение нескольких минут получается около 1 *г* SONH;

Свойства. Бесцветная жидкость. Т. пл. —85°. Уже при точке плавления полимеризуется в течение короткого времени с образованием прозрачной, как стекло, но скоро окрашивающейся сначала в желто-красный, а затем в коричневый цвет массы. Эта масса затем мутнеет.

Литература. Schenk P. W., Ber. dtsch. chem. Ges., 75, 94 (1942).

СУЛЬФАМИД

$SO_2(NH_2)_2$

$$\underset{134,98}{SO_2Cl_2} + \underset{68,12}{4NH_3} = \underset{107,00}{2NH_4Cl} + \underset{96,13}{SO_2(NH_2)_2}$$

В раствор 100—150 *г* SO_2Cl_2 в 2 *л* лигроина при перемешивании и охлаждении льдом пропускают сухой NH_3 до насыщения. Затем добавляют воду до тех пор, пока образовавшийся осадок не перейдет в раствор, и отделяют лигроин в делительной воронке. Последние остатки, имеющие вид эмульсии, удаляют перегонкой. Образовавшуюся студенистую массу нагревают с избытком PbO на водяной бане в течение нескольких часов, пока не образуется приблизительно 50%-ный раствор продуктов реакции. Затем в горячем состоянии раствор отфильтровывают, слабо подкисляют азотной кислотой и обрабатывают избытком раствора азотнокислого серебра. При охлаждении выделяется осадок, содержащий серебряную соль сульфамида. Этот осадок отфильтровывают и отбрасывают. После фильтрования еще раз добавляют азотнокислое серебро и раствор разбавляют водой до образования густого белого осадка. Его встряхивают, пока он не слипнется в комки, которые отфильтровывают и тоже отбрасывают. Прозрачный раствор обрабатывают по каплям аммиаком. При этом выпадает осадок. Первоначально густой осадок становится при дальнейшем прибавлении аммиака хлопьевидным. Его также отфильтровывают и удаляют. Затем прозрачный раствор насыщают аммиаком, пока не выпадет серебряная соль сульфамида. Эту последнюю обрабатывают в соответствии с уравнением

$$\underset{309,87}{SO_2(NHAg)_2} + \underset{72,94}{2HCl} = \underset{96,13}{SO_2(NH_2)_2} + \underset{286,68}{AgCl},$$

вычисленным количеством HCl и после этого снова осаждают азотнокислым серебром и аммиаком. Очистку при необходимости можно повторить, осаждая теми же реактивами. Наконец, серебряную соль разлагают, как описано, действием HCl и полученный после фильтрования раствор упаривают до кристаллизации. Полученный таким путем сырой продукт, имеющий всегда кислую реакцию, очищают следующим образом. Его измельчают в тонкий порошок и, добавив $BaCO_3$, многократно кипятят с абсолютным спиртом. Объединенные экстракты упаривают, после чего из них выкристаллизовывается чистый сульфамид. Его перекристаллизовывают еще несколько раз из абсолютного спирта.

Свойства. Бесцветные ромбические таблички. Т. пл. 91,5°. Растворим легко в воде, трудно в холодном спирте, хорошо в горячем. В растворе диссоциирует лишь в незначительной степени. Хорошо сохраняется. Не имеет вкуса. При нагревании происходит распад по схеме $3SO_2(NH_2)_2 \rightarrow (SO_2NH)_3 + 3NH_3$. С $AgNO_3$ образует серебряную соль лишь при добавлении аммиака.

Эта соль, соответствующая формуле $3SO_2(NHAg_2)$, трудно растворима в воде.

Литература. Traube M., Ber. dtsch. chem. Ges., **25**, 2427 (1892); **26**, 610 (1893); Hantzsch A., Holl A., Ber. dtsch. chem. Ges., **34**, 3430 (1902).

ЗАКИСЬ АЗОТА

N_2O

I. $$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$
80,05 *22,4 л* 36,04

Самый чистый NH_4NO_3 полностью обезвоживают в сушильном шкафу при 160—170°; расплавленной соли дают затвердеть в эксикаторе.

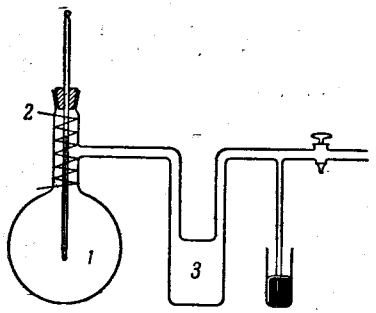


Рис. 163. Получение закиси азота.

После измельчения соль переносят в колбу с припаянной к ней ловушкой. Горло колбы *1* (рис. 163) обмотано проволокой *2*, нагреванием которой предотвращается стекание образующейся при реакции воды в горячую расплавленную соль. Газовую ловушку *3* охлаждают льдом. Она служит для задержки основной массы образовавшейся воды. Затем колбу очень осторожно нагревают на проволочной сетке. Реакция начинается при 170° с выделением тепла. Температура не должна превышать 250°, потому что при этой температуре начинают в заметной степени образовываться азот и NO. Внезапного нагревания, а также слишком больших загрузок следует избегать, так как вследствие положительного теплового эффекта реакция может приобрести характер взрыва. Газ промывают 50%-ным раствором едкого кали и в случае необходимости удаляют следы образовавшегося кислорода путем промывания щелочным раствором дитионита. Рекомендуемое многими авторами промывание концентрированным раствором $FeSO_4$, по данным Маншо, не достигает цели.

II. $$K_2SO_3(NO)_2 = K_2SO_4 + N_2O$$
218,29 174,27 *22,4 л*

15 *г* $K_2SO_3(NO)_2$ растворяют в 150 *мл* воды, к которой добавляют незначительное количество щелочи, чтобы задержать преждевременное разложение соли. Из капельной воронки по каплям приливают разбавленную серную кислоту. При введении в реакцию более значительных количеств кислоты реакционный сосуд следует охлаждать. Нет необходимости дожидаться полного растворения соли. Достаточно добиться образования суспензии соли в воде. Полученный газ после промывания 4 н. раствором едкого кали можно считать чистым.

III. N_2O, предназначенная для наркоза, имеется в продаже в чистом виде в стальных баллонах.

Дальнейшая очистка продажного газа, а также газа, полученного по обоим предыдущим методам, производится конденсацией и фракционированной перегонкой при низких температурах.

Свойства. Бесцветный газ.

Т. пл. —90,6°; т. кип. —88,5°. Растворимость в воде приблизительно соответствует растворимости двуокиси углерода при комнатной температуре.

Литература. Gehlen H., Ber. dtsch. chem. Ges., **65**, 1130 (1932); Johnston H. L., Weiner H. R., J. Am. Chem. Soc., **56**, 625 (1934); Johnston H. L., Giauque W. F., J. Am. Chem. Soc., **51**, 3194 (1929); Meyer V., Liebigs Ann., **175**, 141 (1875); Baumgarten P., Ber. dtsch. chem. Ges., **71**, 80 (1938); Manchot W., Jahrstorfer M., Zepter H., Z. anorg. Chem., **141**, 48 (1924).

ОКИСЬ АЗОТА

NO

I. $$2KNO_2 + 2KJ + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2NO + 2J$$
170,22 332,02 98,09 174,27 *44,8 л* 253,82

К раствору 30 *г* KNO_2 и 15 *г* KJ в 100 *мл* воды по каплям приливают 50%-ную серную кислоту. Газ промывают 90%-ной серной кислотой и 50%-ным раствором едкого кали. Газ высушивают, пропуская через U-образную трубку, охлаждаемую смесью эфира с сухим льдом. После этого его конденсируют, охлаждая жидким воздухом над фосфорным ангидридом. Фракции с наиизшей точкой кипения дают улетучиться, а среднюю фракцию перегоняют вторично.

Вместо дорогого KJ можно применять также и $K_4Fe(CN)_6$.

$$K_4Fe(CN)_6 + KNO_2 + 2CH_3COOH =$$
$(\cdot 3H_2O)$
422,43 85,11 120,10
$$= K_3Fe(CN)_6 + 2CH_3COOK + NO + H_2O$$
329,27 196,28 *22,4 л* 18,02

К насыщенному при комнатной температуре раствору $K_4Fe(CN)_6$ в воде (100 *мл*) добавляют

9 *г* KNO_2 и по каплям приливают разбавленную уксусную кислоту. Образующийся газ очищают, пропуская над 50%-ным раствором едкого кали, над твердым едким кали и над фосфорным ангидридом. Дальнейшую очистку производят перегонкой, как указано выше.

II. ИЗ НИТРОЗИЛСЕРНОЙ КИСЛОТЫ И РТУТИ

К нитрозилсерной кислоте ($NO \cdot HSO_4$) или смеси $NaNO_2$ (2—4 *г*) и концентрированной H_2SO_4 (100 *мл*) по каплям добавляют ртуть. При этом лучше всего пользоваться рекомендованной Боденштейном капельной воронкой, которая описана в гл. I на стр. 61 и изображена на рис. 58. При помощи этого прибора можно удобно получать NO в вакууме. Полученный газ очищают, как указано выше.

III. ИЗ НИТРИТА И РАЗБАВЛЕННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

$$\underset{414,60}{6NaNO_2} + \underset{294,27}{3H_2SO_4} = \underset{89,6\ л}{4NO} + \underset{36,04}{2H_2O} + \underset{426,18}{3Na_2SO_4} + \underset{126,04}{2HNO_3}$$

К $NaNO_2$ прибавляют двойное или тройное (по весу) количество воды и по каплям приливают разбавленную серную кислоту. Можно также пользоваться твердым нитритом в виде палочек и разлагать его в аппарате Киппа разбавленной серной кислотой. Образующийся газ промывают 4 н. раствором едкого кали, после чего он становится довольно чистым. Дальнейшая очистка производится, как указано выше.

Другие методы получения. IV. Еще один метод получения NO основан на образовании NO при взаимодействии меди с HNO_3.

$$\underset{190,62}{3Cu} + \underset{504,16}{8HNO_3} = \underset{562,68}{3Cu(NO_3)_2} = \underset{44,3\ л}{2NO} + \underset{72,08}{4H_2O}$$

Полученный таким путем газ содержит довольно много примесей.

V. Простым и оправдавшим себя методом является и следующий. 8,5 *г* истертой в тонкий порошок соли $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и тонкоизмельченную смесь 8,5 *г* NaBr с 4 *г* плавленого $NaNO_2$ попеременно вносят частями в виде слоев в сухую круглодонную колбу емкостью 100 *мл*. При смешивании веществ путем встряхивания колбы начинается реакция, сопровождающаяся вспениванием. Из указанных количеств исходных материалов можно получить около 1 *л* газа, который содержит 98,8% NO и 1,2% азота.

Рекомендовавшаяся в прежнее время очистка NO методом поглощения последней раствором $FeSO_4$ и последующего обратного выделения газа кипячением, повидимому, не заслуживает внимания. Точно так же имеются возражения и против очистки крепкими щелочами. Повидимому, в обоих случаях следует считаться с опасностью загрязнения газа примесью N_2O.

Свойства. Бесцветный газ. В жидком состоянии окрашен в голубой цвет. В твердом состоянии при получении непосредственно из газовой фазы имеет вид белого рыхлого снега.

Т. кип. —151,8°; т. пл. —163,7°.

Сохранять NO в виде газа можно только над ртутью в качестве запорной жидкости. NO легко окисляется на воздухе.

Литература. Winkler W., Ber. dtsch. chem. Ges., **34**, 1408 (1901); Johnston H. L., Giauque W. F., J. Am. Chem. Soc., **51**, 3194 (1929); Noyes W. A., jr., ibid., **53**, 515 (1931); Goldschmidt H., Z. Phys., **20**, 159 (1923); Gray R. W., J. Chem. Soc. (London), **87**, 1601 (1905); van Deventer Ch. M., Ber. dtsch. chem. Ges., **26**, 589 (1893); Partington I. R., Shilling W. G., Phil. Mag., (6) **45**, 416 (1923); Biltz W., Fischer W., Wünnenberg E., Z. anorg. Chem., **193**, 354 (1930); Stössel R., Ann. Phys., (5) **10**, 405 (1931); Gehlen H., Ber. dtsch. chem. Ges., **64**, 1272 (1931); **66**, 296 (1933). Suryaraman M. G., Viswanathan A., J. Chem. Educ., **26**, 594 (1949).

АЗОТИСТЫЙ АНГИДРИД

N_2O_3

Поскольку между N_2O_3, NO и NO_2 устанавливается равновесие в соответствии с уравнением $N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2$, то N_2O_3 легко получить из остальных компонентов реакции. Очень удобным является следующий метод:

I. $$\underset{126,04}{2HNO_3} + \underset{197,82}{As_2O_3} + \underset{36,04}{2H_2O} = \underset{283,86}{2H_3AsO_4} + \underset{76,02}{N_2O_3}$$

HNO_3 (*D* 1,30—1,35) приливают по каплям к порошкообразному As_2O_3, после чего реакция начинается при слабом нагревании (до 70°).

II. ИЗ НИТРОЗИЛСЕРНОЙ КИСЛОТЫ

$$\underset{254,18}{2HSO_4NO} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{196,18}{2H_2SO_4} + \underset{76,02}{N_2O_3}$$

Ввиду того что для получения N_2O_3 нет необходимости пользоваться чистой $NOHSO_4$, то требующуюся для этой цели кислоту получают, пропуская SO_2 в дымящую HNO_3 до тех пор, пока не получится кашеобразная жидкость; к последней в соответствующем реакционном сосуде (в колбе с пришлифованной капельной воронкой) приливают по каплям воду.

Свойства. В конденсированном состоянии Na_2O_3 представляет собой жидкость, окрашенную в зеленый или синий цвет. Не имеет отчетливой точки кипения, так как сначала выделяет NO; при этом температура кипения повышается. Т. пл. —103°. Растворима в бензоле, четыреххлористом углероде, толуоле и хлороформе с образованием растворов голубого цвета.

Литература. Lunge G., Ber. dtsch. chem. Ges., **11**, 1229, 1641 (1878); Biltz W., Fischer W., Wünnenberg E., Z. anorg. Chem., **193**, 355 (1930); Scheuer O., Ber. Wiener Acad., **123**, IIa, 1038 (1914).

ДВУОКИСЬ АЗОТА

NO_2, N_2O_4

$$Pb(NO_3)_2 = PbO_2 + 2NO_2$$
$$331{,}23 \quad 239{,}21 \quad 92{,}02$$

Истертый в порошок нитрат свинца высушивают в течение нескольких дней в сушильном шкафу при 110—120° и вносят в трубку *1* (рис. 164) из тугоплавкого стекла. Трубку нагревают и медленно пропускают через нее кислород до начала выделения газа. Главную часть влаги вымораживают в сосуде *2* при —15 или —20°. Дальнейшую очистку производят в горизонтально расположенных трубках *3* и *4* над двуокисью свинца и фосфорным ангидридом. В сосуде *5* газ конденсируют при —78°. Затем кран *6* закрывают и продукт перегоняют в сосуд *7* в вакууме, создаваемом водоструйным насосом. Первую часть продукта откачивают. Когда весь продукт затвердеет, трубку в точке *8* запаивают. Отсюда продукт перегоняют в отдельные ампулы *9*, которые после этого тоже запаивают.

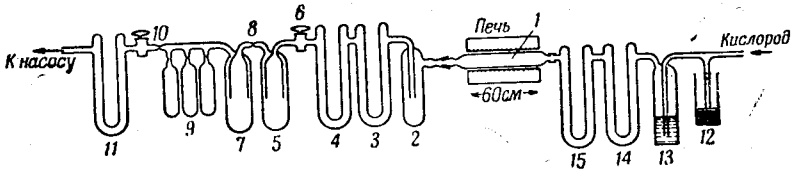


Рис. 164. Получение двуокиси азота.

1—трубка из тугоплавкого стекла; *2*—ловушка, охлажденная смесью льда с поваренной солью; *3*—трубка с двуокисью свинца; *4*—трубка с фосфорным ангидридом; *5, 7*—ловушки для вымораживания; *6*—кран; *8, 10*—места для запаивания; *9*—ампулы для продукта; *11*—трубка для высушивания; *12*—ртутный клапан; *13*—склянка с концентрированной серной кислотой; *14, 15*—трубки с натронной известью.

Относительно возможности получения очень чистого NO_2 из N_2O_5 см. также в оригинальной литературе [L. Hackspill, J. Besson, Bull. Soc. chim. France, Mém. (5) 16, 479 (1949)].

Свойства. Бурый в высшей степени ядовитый газ. Поглощается щелочами с образованием нитрита и нитрата. Т. пл. —10,8°; т. кип. 21,2°.

Литература. Bodenstein M., Z. Phys. Chem., **100**, 68 (1922); Klemenc A., Rupp J., Z. anorg. Chem., 194, 51 (1930); Guye Ph. A., Druginin G. J., J. chim. phys., 8, 489 (1910); Scheffer F. E. C., Treub C. P., Z. Phys. Chem., 81, 308 (1913); Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948, S. 207.

АЗОТНЫЙ АНГИДРИД

N_2O_5

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$
$$126{,}04 \quad 141{,}95 \quad 108{,}02 \quad 159{,}96$$

Возможно более концентрированную охлажденную смесью льда с поваренной солью HNO_3 (D 1,525) при хорошем охлаждении осторожно небольшими частями приводят во взаимодействие с избытком P_2O_5. После этого смесь (лучше всего в токе озонированного кислорода) весьма медленно перегоняют из реторты. Установка не должна содержать никаких пробок или соединительных частей из органических веществ. Выход около 80 *г* N_2O_5 из 150 *г* HNO_3.

Другие методы получения. Получение из $AgNO_3$ и хлора или из $AgNO_3$ и $POCl_3$. Лучше всего для получения N_2O_5 пропускать озонированный кислород в жидкую N_2O_4. Например, в U-образную трубку вливают 5 *г* жидкой N_2O_4 и охлаждают сосуд смесью льда с поваренной солью. Затем через трубку в течение часа пропускают кислород, содержащий 6—7% озона.

Свойства. Бесцветные кристаллы, медленно разлагающиеся при комнатной температуре и только ниже 10° являющиеся до некоторой степени устойчивыми. Температуру плавления до сих пор определить не удалось. N_2O_5 возгоняется при 34°. По Р. Шварцу реагирует с H_2O_2 в соответствии с уравнением $N_2O_5 + 2\,H_2O_2 = HNO_4 + HNO_3$ (с образованием надазотной кислоты).

Литература. Biltz W., Fischer W., Wünnenberg E., Z. anorg. Chem., 193, 360 (1930); Schumacher H. J., Sprenger G., Z. Phys. Chem., (A) 140, 274, 277 (1929); Russ, Pokorny, Monatsh. Chem., 34, 1051 (1913); Schwarz R., Z. anorg. Chem., 256, 3 (1947); Hackspill L., Besson J., Bull. Soc. chim. France, Mém., (5) 16, 479 (1949).

АЗОТНАЯ КИСЛОТА

HNO_3

В лаборатории очистку технической азотной кислоты, если это необходимо, осуществляют перегонкой, причем первый и последний погоны отбрасывают; очистку же с целью получения кислоты, не содержащей галогенов, осуществляют прибавлением незначительного количества $AgNO_3$.

Для получения безводной кислоты были предложены различные методы.

I. Кислоту сначала концентрируют перегонкой, затем очищают от окислов азота, пропуская через нее ток предварительно подогретого и очищенного от пыли индифферентного газа, и после добавления некоторого количества фосфорного ангидрида снова перегоняют. Определение содержания N_2O_5 показывает, присутствует ли в кислоте свободный азотный ангидрид.

В случае положительного результата испытания добавляют еще немного кислоты, которая

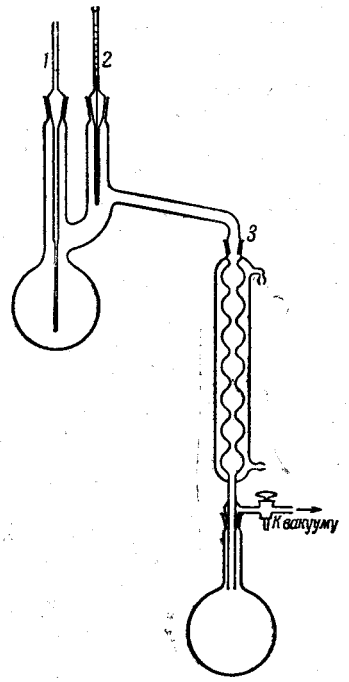


Рис. 165. Получение безводной азотной кислоты.

содержит воду в количестве, соответствующем количеству N_2O_5, находящегося в кислоте.

II. Безводную азотную кислоту можно получить путем перегонки HNO_3 с H_2SO_4. Для этого необходимо исходить из возможно более концентрированной азотной кислоты, воспользовавшись изображенным на рис. 165 прибором. Стеклянная колба емкостью 600 *мл* снабжена пришлифованной к ней трубкой *1* с кипятильным капилляром, а также пришлифованным термометром *2*. К ней на шлифе *3* присоединен холодильник со змеевиком или с шариками, который в свою очередь соединен с приемником. Через защитную ловушку прибор присоединен к водоструйному насосу. При помощи трехходового крана к прибору можно присоединить еще манометр. В перегонной колбе 150 *мл* HNO_3 обрабатывают 300 *мл* концентрированной H_2SO_4, причем обе кислоты предварительно охлаждают смесью льда с поваренной солью. При смешивании необходимо также продолжать охлаждение. После этого в приборе создают вакуум и осторожно нагревают смесь на водяной бане. HNO_3 при 22 *мм* рт. ст. и при температуре 37—40° отгоняют в приемник в виде бесцветной жидкости. Дестиллят еще раз перегоняют таким же образом с двойным объемом концентрированной H_2SO_4. При давлении 20 *мм* рт. ст. и температуре 36—40° перегоняется чистая кислота. Шлифы, разумеется, не следует смазывать какими-либо органическими веществами. В тех случаях, когда невозможно пользоваться шлифами без смазки, их смазывают небольшими количествами фосфорного ангидрида или серной кислотой.

Можно также рекомендовать пропускать через высококонцентрированную азотную кислоту ток кислорода, содержащего озон, и проводить перегонку в вакууме, создаваемом водоструйным насосом.

Свойства. Т. кип. 83° (после кипячения кислоты в течение некоторого времени эта температура повышается до 87° вследствие разложения). Т. пл. —41°. Не содержащая окислов азота кислота после разбавления ее двойным количеством воды не обесцвечивает раствор $KMnO_4$. D_4^{15} 1,522. 100%-ная кислота, особенно на свету, не может сохраняться без разложения в течение продолжительного времени.

Литература. Giersbach J., Kessler A., Z. phys. Chem., 2, 690 (1888); Meyer L., Ber. dtsch. chem. Ges., 22, 23 (1889); Veley V. H., Manley J. J., Proc. roy. Soc. (London), 62, 223 (1897); 68, 128 (1901); Lüdemann R., Z. Phys. Chem., (B) 29, 136 (1935); Briner E., Susz B., Favarger P., Helv. Chim. Acta, 18, 376 (1935).

АЗОТНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

$H_2N_2O_2$

$$Ag_2N_2O_2 + 2HCl = H_2N_2O_2 + 2AgCl$$
$$275{,}78 \quad 72{,}94 \quad 62{,}04 \quad 286{,}68$$

Эфир, обезвоженный над натриевой проволокой, насыщают сухим HCl, охлаждают соответствующей смесью и прибавляют к нему сухой $Ag_2N_2O_2$ до тех пор, пока желтая окраска последнего не перестанет исчезать. Необходимо обеспечить полную защиту раствора от влаги из воздуха. Затем раствор быстро фильтруют через сухой фильтр в кристаллизатор, находящийся в эксикаторе. Для этого через пробку тубуса в крышке эксикатора пропускают воронку. Эксикатор имеет, кроме того, и второй, боковой, тубус. В эксикатор вносят чашечку с кусочками едкого кали и вторую чашечку с небольшим количеством концентрированной серной кислоты.

Затем в эксикаторе быстро создают вакуум, после чего из раствора выделяется $H_2N_2O_2$.

Свойства. Бесцветные кристаллические листочки. Очень взрывчата; дает вспышку уже при трении стеклянной палочкой. Воспламеняется при взаимодействии с твердым KOH. Кислота разлагается самопроизвольно, без всякой видимой причины. Легко растворима в спирте. Хуже растворима в эфире, хлороформе и бензоле. Трудно растворима в лигроине.

Литература. Hantzsch A., Kaufmann L., Liebigs Ann., 292, 317 (1896); Ber. dtsch. chem. Ges., **29**, 1394 (1896).

ГИПОНИТРИТ СЕРЕБРА

$Ag_2N_2O_2$

I. $$\underset{270,20}{2HONHSO_3Na} + \underset{112,20}{2KOH} = \underset{138,22}{K_2N_2O_2} + \underset{208,16}{2NaHSO_3} + \underset{36,04}{2H_2O}$$

Гидроксиламинмоносульфонат натрия получают из гидроксиламиндисульфоната натрия. Последнюю соль получают в растворе, как описано на стр. 250; однако ее не выделяют предварительно добавлением KCl из раствора, а концентрируют раствор в вакууме, пока не выделится главная масса Na_2SO_4, образовавшегося наряду с гидросульфатом натрия, и пока 1 *мл* раствора не потребует при титровании затраты 10—12 *мл* 1 н. раствора иода. В литровую колбу к 100 *мл* такого раствора прибавляют 100 *г* твердого KOH и смесь нагревают в течение 2 час. на водяной бане при 60—70°. Образуется густая кашеобразная смесь бисульфита и гипонитрита. Затем производят пробу: не наблюдается ли при добавлении взвеси HgO восстановление последней до ртути (для этой пробы берут 0,5 *г* кашеобразной смеси, разбавляют ее водой и добавляют к ней взвесь HgO; последнюю получают осаждением раствора $Hg(NO_3)_2$ едким натром, взятым в небольшом избытке, и очисткой ее путем многократной промывки водой с декантированием). Объем кашеобразной смеси доводят водой до 3 *л* и при энергичном встряхивании обрабатывают ее таким количеством HgO, при котором еще сохраняется окраска последней. Для облегчения фильтрования к жидкости добавляют некоторое количество порошкообразного талька и затем фильтруют. Фильтрат разбавляют до получения двойного объема и 0,25 *л* оставляют в резерве. К главной же его части постепенно прибавляют при перемешивании 1%-ный раствор $AgNO_3$. Сначала образующийся осадок снова переходит в раствор, но, наконец, выпадает желтый осадок $Ag_2N_2O_2$. Прибавление раствора $AgNO_3$ прекращают лишь тогда, когда образующийся одновременно темный осадок, вначале сразу же снова переходящий в раствор, не перестанет растворяться. Его можно перевести в раствор, прибавив некоторое количество оставленного в резерве раствора. Всего приходится затрачивать около 6—7 *л* раствора $AgNO_3$. Осадку дают отстояться в стеклянном цилиндре и сифоном сливают находящуюся над ним жидкость. После этого много раз промывают осадок с декантацией и сливанием при помощи сифона (из маточного раствора и первых промывных вод можно соляной кислотой снова регенерировать избыток серебра). Промывать осадок и сливать жидкость сифоном приходится всего 8—10 раз. После этого его отсасывают, промывают водой и высушивают при 100°. При всех работах с солью серебра следует, по возможности, избегать действия света. Если серебряная соль должна быть подвергнута дальнейшей переработке, то ее лучше всего хранить в виде пасты.

II. $$\underset{138,02}{2NaNO_2} + \underset{91,99}{4Na} + \underset{36,04}{2H_2O} + \underset{339,78}{2AgNO_3} = \underset{275,78}{Ag_2N_2O_2} + \underset{170,02}{2NaNO_3} + \underset{160,04}{4NaOH}$$

Раствор 20 *г* $NaNO_2$ и 10 *г* NaOH в 100 *мл* воды хорошо охлаждают какой-либо подходящей смесью и к нему при сильном помешивании добавляют из капельной воронки в продолжение $^3/_4$ часа амальгаму натрия (2500 *г* ртути + +16 *г* натрия). После удаления мешалки раствор сливают со ртути и доводят почти до нейтральной реакции добавлением разбавленной HNO_3 (раствор должен оставаться слабощелочным, и его нельзя доводить до температуры выше 0°). После этого добавляют HgO до тех пор, пока она не начнет осаждаться без изменения на дне сосуда; затем раствор отфильтровывают через нуч и точно нейтрализуют разбавленной HNO_3. После этого тотчас же добавляют имеющийся наготове раствор $AgNO_3$. Желтый осадок $Ag_2N_2O_2$ отсасывают, промывают горячей водой, растворяют в сильно разбавленной ледяной HNO_3 и осаждают аммиаком. Операция по очистке путем переосаждения может быть в случае необходимости повторена. Выход около 6—7 *г*.

Абель и Пройсль описали также и электролитический метод получения этой соли.

Свойства. В отсутствие света желтый устойчивый порошок. На свету окрашивается в темный цвет.

Литература. Hantzsch A., Kaufmann F., Liebigs Ann., 292, 320 (1896); Raschig F., Schwe-

fel- und Stickstoffstudien, Leipzig, Berlin, 1924, S. 94; Abel E., Proisl J., Monatsh. Chem., 72, 1 (1939).

ГИПОНИТРИТ НАТРИЯ

$Na_2N_2O_2$

$$2NaNO_3 + 8Na + 4H_2O = Na_2N_2O_2 + 8NaOH$$
$$170{,}02 \quad 183{,}98 \quad 72{,}08 \quad 106{,}01 \quad 320{,}08$$

85 *г* $NaNO_3$ растворяют в 250 *мл* воды, охлаждают раствор льдом и при помешивании или встряхивании приливают амальгаму натрия. Амальгама изготовляется растворением 58 *г* натрия в 4000 *г* ртути. После добавления $^3/_4$ всей амальгамы охлаждение прекращают и остаток амальгамы приливают сразу. Встряхивание продолжают еще 10—15 мин., причем температура смеси повышается до 40°. Когда температура начнет понижаться, жидкость сливают в узкогорлую склянку с притертой пробкой, споласкивают остаток 2—3 *мл* воды и сильно встряхивают в течение около 10 мин. Затем, прибавляя к капле раствора небольшие количества воды и $AgNO_3$, делают пробу на полноту удаления из раствора образовавшегося гидроксиламина. Раствор сливают со ртути и помещают в вакуум-эксикатор над серной кислотой при 35—40° для удаления всего NH_3. При этом выделяется $Na_2N_2O_2$, который отсасывают на нуче с пористой стеклянной пластинкой и промывают спиртом при температуре выше 10°, чтобы удалить из него примесь NaOH. Осадок высушивают в эксикаторе.

Другой метод получения. К суспензии $Ag_2N_2O_2$ добавляют столько раствора NaCl, чтобы еще оставалась едва заметная слабая желтая окраска. Осадок отфильтровывают, в течение короткого времени промывают и концентрируют в вакууме до кристаллизации, после чего высушивают, как было указано выше.

Свойства. Небольшие зернистые кристаллы. В вакууме они выделяют кристаллизационную воду. В безводном состоянии соль похожа на белую магнезию; легко растворима в воде.

Литература. Divers E., J. Chem. Soc. (London), **75**, 96 (1899); Raschig F., Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig—Berlin, 1924, S. 95.

НИТРАМИД

NH_2NO_2

$$NO_2NHCOOH = NH_2NO_2 + CO_2$$
$$106{,}05 \quad 62{,}04 \quad 44{,}01$$

а) Необходимый для получения нитрамида нитрокарбаминат калия получают следующим образом. 100 *г* цианата калия растворяют в точно необходимом для растворения количестве теплого 50%-ного спирта и прозрачный раствор добавляют к спиртовому раствору соляной кислоты (в 96%-ном спирте), взятому в избытке. Через 24 часа раствор нейтрализуют углекислым барием, профильтровывают через нуч и бо́льшую часть спирта отгоняют. Остаток высушивают в вакуум-эксикаторе и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор высушивают и эфир отгоняют. Выход около 66 *г* карбаминовоэтилового эфира (листочки; т. пл. 49—50°; т. кип. 180°). При сильном перемешивании механической мешалкой 66 *г* полученного сложного эфира добавляют к 170 *мл* холодной чистой, не содержащей NO_2 серной кислоты. После того как весь сложный эфир введен в кислоту и температура понизилась до 0°, добавляют сразу 37 *г* этилнитрата. Температура должна в течение 10 мин. упасть ниже —5°. Чем ниже опускается температура, тем выше получается выход. Через 45 мин. после прибавления этилнитрата (в течение этого времени температура поддерживается на уровне —5°) смесь выливают на лед (от 0,5 до 0,75 *кг*) и затем экстрагируют 4 раза эфиром, каждый раз затрачивая на экстрагирование по 150 *мл*. Раствор высушивают, разбавляют до 1 *л* и пропускают в него сухой NH_3. Выделившуюся массу отсасывают и высушивают на воздухе на глиняных тарелках. Выход 30—35 *г* (добавочное количество препарата можно еще выделить из маточного раствора, а также из водного кислого раствора путем дальнейшего экстрагирования эфиром). 25 *г* этой соли растворяют в 100 *мл* воды и раствор охлаждают до 0°. Затем добавляют при хорошем перемешивании 750 *мл* охлажденного до 0° раствора едкого кали в метиловом спирте (250 *г* КОН в 1 *л*); температура при этом повышается. Раствор охлаждают льдом, не пользуясь, однако, охлаждающей смесью, так как температура должна оставаться на уровне около 7°. Если происходит местное выделение газа, то тотчас же сильно перемешивают смесь. Кристаллам дают осесть, их отсасывают приблизительно в течение 1 часа, хорошо промывают спиртом и высушивают в эксикаторе. Выход 20—25 *г*. Образовавшийся нитрокарбаминат калия разлагается водой, но устойчив при хранении в эксикаторе.

б) В смесь 25 *мл* концентрированной серной кислоты и 200 *г* льда вносят небольшими порциями 25 *г* нитрокарбамината калия и раствор насыщают сульфатом аммония. Затем раствор раз тридцать экстрагируют эфиром, пока проба после испарения с каплей NH_3 не перестанет выделять газ. Эфирный раствор испаряют в колбе в токе сухого воздуха при комнатной температуре. Остаток извлекают небольшим коли-

чеством абсолютного эфира и нитрамид осаждают лигроином. Осадок промывают легко летучим лигроином и высушивают на глиняных тарелках. Многократного экстрагирования эфиром можно избежать, если поверх водного раствора налить слой эфира и довести водный слой при помешивании до замерзания действием охлаждающей смеси ацетона с сухим льдом. Затем эфир сливают. Уже при четырехкратном повторении этого процесса эфир экстрагирует 80% нитрамида.

Значительно быстрее, но с гораздо меньшим выходом можно получить нитрамид по следующему методу. К смеси 10 *мл* концентрированной серной кислоты, 100 *г* льда и 200 *мл* эфира при встряхивании прибавляют 25 *г* нитрокарбамината калия, причем раствор хорошо охлаждают, опуская колбу в смесь льда с поваренной солью. При встряхивании и охлаждении к смеси постепенно добавляют 300 *г* прокаленного сульфата натрия до тех пор, пока масса не затвердеет. Массу оставляют стоять в течение 2 час., часто разминая и перемешивая ее палочкой, отсасывают эфир, еще раз перемешивают с 200 *мл* эфира, снова отсасывают эфир и повторяют эту операцию еще раз. Из эфирного раствора извлекают NH_2NO_2, как указано выше. Выход составляет около 3—4 *г*.

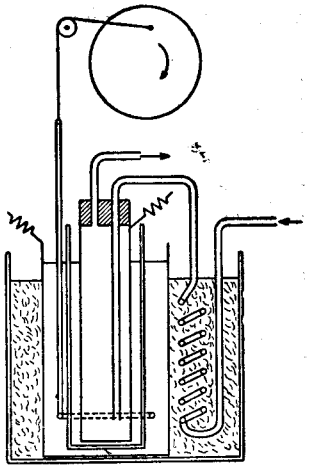
Свойства. При осаждении лигроином образуются блестящие белые листочки. Т. пл. 72—75° (с разложением). Растворим в эфире, спирте, воде и ацетоне; менее растворим в бензоле. В лигроине почти нерастворим. Особенно хорошо образованные кристаллы можно получить из эфирного раствора путем осаждения хлороформом.

Литература. Thiele J., Lachmann A., Ber. dtsch. chem. Ges., 27, 1909 (1894); Liebigs Ann., 288, 273, 297 (1895); Marlies C. A., La Mer V. K., J. Am. Chem. Soc., 57, 2008 (1935); Brönstedt I. N., Pedersen K., Z. phys. Chem., 108, 187 (1924); Folin O., J. Am. Chem. Soc., 19, 341 (1897).

ХЛОРИСТЫЙ ГИДРОКСИЛАММОНИЙ $(NH_3OH)Cl$

I. Получение этого препарата осуществляют путем электролитического восстановления HNO_3.

В толстостенный высокий сосуд для фильтрования (рис. 166) внутренним диаметром около 10 *см* опускают цилиндр из листового свинца по возможности на равном расстоянии от стенок сосуда (можно также воспользоваться любым сосудом такого же размера из листового свинца). Листовой свинец тщательно очищают мягкой проволочной щеткой и хорошо амальгамируют раствором $Hg(NO_3)_2$ и ртутью. Внутрь свинцового цилиндра вставляют пористый глиняный цилиндр, объем которого служит анодным пространством. В этот цилиндр помещают анод. Анод состоит либо из свинцового змеевика с протекающей через него водой, либо из закрытого сверху свинцового сосуда, через крышку которого может поступать и выходить охлаждающая вода. Весь сосуд устанавливают в ледяную воду; воду, протекающую через анод, также охлаждают ледяной водой до возможно более низкой температуры. Вокруг глиняного цилиндра помещают кольцеобразную мешалку, передвигаемую вверх и вниз простым механическим приспособлением таким образом, чтобы за каждую секунду она совершала по одному циклу вверх и обратно (для этой цели вполне можно приспособить эксцентриковый диск со шнуром). Сначала водное пространство заполняют 50%-ной серной кислотой. После того как глиняный цилиндр весь пропитается раствором кислоты, той же кислотой наполняют и внешнее пространство, а затем приводят в движение мешалку и регулируют ток на 24 *а*. Из снабженной капиллярным концом капельной воронки в катодную жидкость приливают в течение 2 час. 20 *г* HNO_3, разбавленной 30 *мл* воды. Температура не должна превышать 15°. Электролиз проводят в течение еще около $^3/_4$ часа до тех пор, пока в пробе катодной жидкости не будут при взаимодействии с $FeSO_4$ в присутствии концентрированной H_2SO_4 обнаруживаться лишь едва заметные следы иона NO_3^-. Тогда катодную жидкость удаляют из сосуда, разбавляют ее равным объемом воды и осаждают при непрерывном охлаждении реакционной смеси все содержащиеся в жидкости ионы SO_4^{2-} вычисленным количеством теплого раствора $BaCl_2$. Выделившийся $BaSO_4$ отфильтровывают на нуче, промывают, а фильтрат вместе с промывными водами выпаривают досуха в вакууме на водяной бане. Сухой остаток еще раз перекристаллизовывают из воды, взятой в количестве, равном по весу половине веса сухого остатка. Выход по току 0,2 *г/а-час.*



Р и с. 166. Получение хлористого гидроксиламмония.

II. $HON(SO_3K)_2 + 2H_2O = (NH_3OH)HSO_4 + K_2SO_4$
269,36 36,04 131,12 174,27

Гидроксиламиндисульфонат калия растворяют при нагревании до кипения в возможно меньшем количестве воды, раствор кипятят в течение нескольких часов и, наконец, упаривают его до начала кристаллизации. Сначала выделяется сульфат калия, который отделяют от раствора. Продолжая упаривание, получают сульфат гидроксиламмония, который путем дальнейшей фракционированной кристаллизации можно выделить в чистом виде. Можно также сырую смесь солей, полученную при выпаривании, подвергнуть экстрагированию спиртом в аппарате Сокслета, так как соль гидроксиламина растворима в спирте. Хлористым барием сульфат, как было указано выше, переводят в хлорид.

Свойства. Бесцветные кристаллы. Разлагаются при нагревании сухого вещества на NH_4Cl, N_2O, воду и HCl. Соль имеет кислую реакцию. Сильный восстановитель. По отношению к $Fe(OH)_2$ эта соль является окислителем.

Литература. Tafel F., Z. anorg. Chem., **31**, 322 (1902); Schoch E. P., Pritchet, J. Am. Chem. Soc., **38**, 2042 (1916); Raschig F., Liebigs Ann., **241**, 183 (1887).

СОЛИ ГИДРОКСИЛАММОНИЯ

Фосфат гидроксиламмония

I. $Na_3PO_4 + 3(NH_3OH)Cl = (NH_3OH)_3PO_4 + 3NaCl$
$(\cdot 12H_2O)$
380,20 208,50 197,09 175,38

500 *г* $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ растворяют в 1 *л* горячей воды и к профильтрованной жидкости прибавляют также профильтрованный раствор 273 *г* NH_3OHCl в 600 *мл* горячей воды. После охлаждения смесь фильтруют через нуч. Получают 200 *г* фосфата гидроксиламмония. Из маточных растворов можно упариванием выделить еще дополнительные количества фосфата гидроксиламмония; общий выход составляет около 90%.

II. $3NH_3OHCl + H_3PO_4 + 3NaOH = (NH_3OH)_3PO_4 + 3NaCl + 3H_2O$
208,50 97,99 120,03 197,09 175,38

210 *г* NH_3OHCl растворяют при нагревании в 200 *мл* воды, раствор фильтруют и выливают в стакан емкостью 1,5 *л*, поставленный в пустую охлажденную баню. Затем в стакане с раствором укрепляют механическую мешалку и термометр и быстро добавляют 115 *г* 85%-ной H_3PO_4. После этого из капельной воронки прибавляют охлажденный раствор 120 *г* NaOH в 400 *мл* воды, приливая этот раствор быстро по каплям. Температура в конце реакции должна быть равна 70°. Если имеется опасение, что температура может превысить 75°, в охлаждающую баню добавляют лед и воду. К концу добавления раствора NaOH обыкновенно начинается выделение фосфата гидроксиламмония. После введения всего NaOH охлаждающую баню наполняют льдом и смесь охлаждают таким образом до 15°. Кристаллы отделяют от маточного раствора на большом нуче с пористой стеклянной пластинкой и промывают 3 раза, каждый раз приливая 100 *мл* воды. Отсасывание при этом каждый раз прерывают и после прибавления новой порции воды кристаллы хорошо перемешивают с промывной жидкостью. Для высушивания кристаллы оставляют стоять на ночь на воздухе, после чего их высушивают в вакууме над фосфорным ангидридом и получают около 175—180 *г* препарата 95%-ной чистоты. Для очистки все это количество растворяют в 1750 *мл* нагретой до 80—85° воды и при охлаждении снова оставляют раствор кристаллизоваться. Выход после указанных выше отсасывания, промывания и высушивания достигает приблизительно 140—145 *г*. Продукты получаются приблизительно 98%-ной чистоты.

Свойства. Белая соль. Отщепляет при нагревании свободный гидроксиламин.

Литература. Uhlenhut R., Liebigs Ann., **311**, 117 (1900); Inorganic Syntheses, vol. III, New York—London, 1950, p. 82.

Арсенат гидроксиламмония

Эту соль можно получить по методу, аналогичному методу получения фосфата гидроксиламмония, заменив фосфорную кислоту раствором 312 *г* $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ в 300 *мл* воды. Только для нейтрализации в данном случае необходимо ввести в реакцию раствор 40 *г* NaOH в 100 *мл* воды, который нет необходимости охлаждать отдельно. Промывание производят 3 раза, каждый раз приливая 150 *мл* воды. Выход 200—210 *г* 95%-ной соли. После очистки путем перекристаллизации из восьмикратного количества воды выход чистой 98%-ной соли составляет около 145 *г*.

Оксалат гидроксиламмония

Эту соль можно получить, приводя во взаимодействие стехиометрически необходимые количества хлорида гидроксиламмония, щавелевой кислоты и достаточного для нейтрализации количества едкого натра. Реакцию проводят с более разбавленным раствором соли гидроксиламмония (140 *г* в 400 *мл* воды); всю твердую щавелевую кислоту сразу добавляют к раствору соли при энергичном механическом перемешивании и затем нейтрализуют полученную смесь раствором 80 *г* NaOH в 200 *г* воды, добавляя его по каплям с наибольшей возможной скоростью. После перемешивания в течение 30 мин. смесь охлаждают до 15°, соль отфильтровывают и 3 раза промывают, приливая каждый раз 100 *мл* воды. Ввиду того что соль часто содержит еще до 10% щавелевой кислоты, ее следует перекристаллизовать из восьмикратного по весу количества воды. Выход 95 *г* продукта 99%-ной чистоты.

ГИДРОКСИЛАМИН

NH_2OH

I. $(NH_3OH)_3PO_4 = H_3PO_4 + 3NH_2OH$

197,08 97,99 99,12

В колбу с саблевидным отростком или в обыкновенную перегонную колбу емкостью 100 *мл* вносят 20 *г* третичного фосфата гидроксиламмония. Для проведения этой реакции целесообразно пользоваться крупнокристаллической солью. Последнюю получают путем внесения затравки при кристаллизации раствора. В горло колбы вводят термометр со столбиком и шкалой, начинающейся за пределами колбы. За приемником присоединяют колбу с водоструйным насосом, причем в установку необходимо включить и манометр. В колбе создают вакуум 13 *мм* рт. ст. и осторожно начинают нагревать ее голым пламенем. Вначале некоторая часть соли легко распыляется, вследствие чего загрязняется препарат. При охлаждении приемника или саблевидного отростка колбы препарат быстро затвердевает с образованием острых характерных кристаллов. Главная часть перегоняется при давлении 13 *мм* рт. ст., когда термометр с опущенным почти до дна колбы шариком показывает 135—137°. Под конец смесь нагревают с перерывами до 150—170°, обращая при этом внимание на то, чтобы давление по манометру не превышало 30—40 *мм* рт. ст. При достижении этого давления необходимо тотчас же охладить сосуд, иначе легко может произойти взрыв (при проведении этой реакции необходимо надевать защитные очки!). Перегоняющийся при 150° препарат уже не является совершенно безводным. Всего из 20 *г* фосфата получается 5,6 *г* дестиллята.

Полученный при перегонке гидроксиламин, содержащий некоторое количество воды, можно очистить перекристаллизацией из абсолютного спирта. 5 *г* гидроксиламина растворяют в 100 *мл* спирта и раствор охлаждают до —18°. Кристаллы быстро отсасывают и в течение короткого времени высушивают в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. В связи с летучестью кристаллы не следует подвергать дольше, чем это необходимо, действию пониженного давления.

II. ВЫМОРАЖИВАНИЕ ГИДРОКСИЛАМИНА ИЗ ЕГО СПИРТОВОГО РАСТВОРА

В приемник Брюля перегонной установки вставляют пробирку, которую можно закрепить в нем при помощи корковой пробки. Нижний тубус приемника закрывают пробкой со вставленной в нее хлоркальциевой трубкой. Верхний боковой тубус закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями, через которые пропущены две капельные воронки. Через средний тубус проходит ось сильной механической мешалки с 3 лопастями пропеллерного типа. В пробирку отвешивают 34,7 *г* измельченного до пылевидного состояния NH_3OHCl, к которому приливают 50 *мл* абсолютного этилового спирта, предварительно растворив в нем 0,01 *г* твердого фенолфталеина. В одну из капельных воронок наливают немного раствора соли гидроксиламмония, которая находится также и в пробирке; в другую капельную воронку наливают раствор этилата натрия, полученного растворением 11,5 *г* натрия в 200 *мл* абсолютного спирта. После десятиминутного перемешивания мешалкой приливают медленно по каплям раствор этилата. Через 1,5—2 часа реакция заканчивается. Когда раствор окрашивается в красный цвет, его обесцвечивают, приливая из другой капельной воронки раствор соли гидроксиламина. Затем раствор быстро отсасывают от выделившегося NaCl, промывают небольшим количеством абсолютного спирта и фильтрат помещают в охлаждающую смесь из льда и поваренной соли с целью вызвать процесс кристаллизации. По окончании последней кристаллы отделяют на стеклянном нуче при —18° или отфильтровывают через уплотненный бумажный фильтр. Выход около 40%. В остатке, состоящем из хлористого натрия, и в спирте содержится еще некоторое количество NH_2OH, которое легко

можно регенерировать. Потерь от разложения не наблюдается. Для этого синтеза вместо этилового спирта можно применять с успехом и бутиловый, а также бутилат натрия.

Свойства. Т. пл. 33°. Очень гигроскопичен. Не имеет запаха. Вызывает образование пузырей на коже. Расплывается на воздухе. При нагревании на платиновой пластинке сгорает. Капля препарата при нагревании в пробирке с грохотом взрывается. Очень летуч.

Литература. Uhlenhut R., Liebigs Ann., **311**, 117 (1900); Ebler E., Schott E., J. prakt. Chem., (2) 78, 318 (1908); Audrieth L. F., Z. angew. Chem., 45, 386 (1932); Lecher H., Hofmann J., Ber. dtsch. chem. Ges., 55, 915 (1922); de Witt-Hurd C., Brownstein H. J., J. Am. Chem. Soc., **47**, 67 (1925).

ГИДРОКСИЛАМИНДИСУЛЬФОНАТ КАЛИЯ

$HON(SO_3K)_2$

$$\underset{69,01}{NaNO_2} + 2\underset{208,16}{NaHSO_3} = \underset{237,16}{HON(SO_3Na)_2} + \underset{40,01}{NaOH}$$

69 *г* $NaNO_2$ растворяют в возможно меньшем количестве воды и к раствору добавляют около 200 *г* льда. При помешивании постепенно растворяют 208 *г* $NaHSO_3$ в возможно меньшем количестве воды и к раствору добавляют 600 *мл* технического (35%-ного) бисульфитного щелока, также предварительно охлажденного. К концу реакции в растворе должен еще оставаться лед; к этому раствору добавляют насыщенный на холоду раствор 150 *г* KCl и оставляют смесь стоять в течение 24 час. После этого выделяется половина вычисленного количества дисульфоната наряду с тонкими иглами трисульфоната в виде компактных кристаллов. Нитрилотрисульфонат можно легко отделить путем отмучивания. Затем $HON(SO_3K)_2$ перекристаллизовывают из небольшого количества горячей воды, к которой предварительно добавляют некоторое количество едкого кали или аммиака. Для затравки следует сохранить несколько кристаллов от первой кристаллизации, так как эта соль склонна давать пересыщенные растворы.

Можно также растворить 1 *моль* KNO_2 и 1,1—1,2 *моля* ацетата калия в 200 *мл* ледяной воды, добавить к раствору 1500 *г* мелкоистолченного льда и пропускать в раствор при помешивании SO_2 до тех пор, пока этот раствор не начнет издавать запах сернистого газа. Температура не должна превышать 0°. Выделившийся дисульфонат промывают небольшим количеством воды; его можно подвергнуть перекристаллизации, как указано выше.

Свойства. Мол. вес 269,3. Твердые, блестящие кристаллы. При кипячении с водой продукты легко расщепляются на соль гидроксиламина и сульфат калия.

Литература. Raschig F., Liebigs Ann., **241**, 183 (1887); Rollefson G. K., Oldershaw C.F J. Am. Chem. Soc., **54**, 977 (1932).

ДИНИТРОЗОСУЛЬФИТ КАЛИЯ

$K_2SO_3 \cdot (NO)_2$

$$\underset{158,27}{K_2SO_3} + 2\underset{60,02}{NO} + \underset{218,29}{K_2SO_3 \cdot (NO)_2}$$

Во вместительной колбе растворяют в небольшом количестве воды четвертую часть отвешенного количества KOH и пропускают в этот раствор такое количество SO_2, какое он способен поглотить. К раствору добавляют остальной KOH и как раз такое количество воды, которое способно растворить всю добавленную щелочь. Затем раствор разбавляют равным объемом воды. После этого из газометра пропускают быстрый ток NO до вытеснения всего воздуха; кран газоотводной трубки закрывают и под давлением из газометра снова вводят NO, охлаждая при этом колбу холодной водой и все время взбалтывая находящийся в ней раствор. Вскоре из раствора выделяются в большом количестве блестящие кристаллы $K_2SO_3 \cdot (NO)_2$. Кристаллы быстро отсасывают на нуче с пористой стеклянной пластинкой и два раза быстро промывают их ледяной водой.

Синонимы. Нитрозогидроксиламинсульфонат калия $ON \cdot N(OK)SO_3K$; нитрозосернистокислый калий.

Свойства. Блестящие иглы. На сухом воздухе $K_2SO_3 \cdot (NO)_2$ устойчив. В присутствии влаги разлагается на K_2SO_4 и N_2O. В воде легко растворяется. В растворе вскоре разлагается на N_2O и K_2SO_4. Восстановлением препарата можно получить гидразиндисульфонат.

НИТРОЗОДИСУЛЬФОНАТ КАЛИЯ

$ON(SO_3K)_2$

$$\underset{161,62}{6HON(SO_3K)_2} + \underset{31,61}{2KMnO_4} = \underset{161,02}{3[ON(SO_3K)_2]_2} + \underset{17,39}{2MnO_2} + \underset{11,22}{2KOH} + \underset{3,60}{2H_2O}$$

(числа уменьшены в 10 раз.)

К 100 *мл* 5 н. раствора $NaNO_2$ (35 *г* в 100 *мл*) добавляют 200 *г* льда и при сильном перемешивании приливают 100 *мл* технического 5 н. бисульфитного щелока. Затем добавляют еще 20 *мл* ледяной уксусной кислоты. Уже через несколько секунд производят испытание, не окрасится ли в синий цвет проба раствора при добавлении к ней капли раствора KJ. Наконец, добавляют 25 *мл* 10 н. раствора аммиака и при перемешивании приливают 400 *мл* заранее приго-

товленного 1 н. раствора перманганата. При этом выпадает густой илистый осадок MnO_2, который отфильтровывают через большой складчатый фильтр. 250 *мл* темнофиолетового фильтрата обрабатывают 500 *мл* насыщенного на холоду раствора KCl. Через короткое время из раствора выделяется кристаллическая кашеобразная масса, состоящая из желтых игл; отсасывание и промывание ледяной водой проводят быстро.

Синоним. Соль Фреми.

Свойства. Желтые иглы, растворяющиеся в воде с фиолетовой окраской. В растворе состав соли соответствует мономолекулярной формуле (мол. вес 270), в твердом состоянии—бимолекулярной формуле (мол. вес 540). Соль легко разлагается. Ее можно перекристаллизовать из 1 н. раствора едкого кали. Промытая абсолютным спиртом и эфиром и высушенная на воздухе, она сохраняется без разложения в течение около 24 час. Чистые препараты в хорошо вымытых стеклянных сосудах в вакууме устойчивы практически в течение неограниченного времени. Для их хранения рекомендуется применять сосуды, описанные в гл. I на стр. 57,59 (частное сообщение Брауера).

Литература. Raschig F., Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig—Berlin, 1924, S. 148.

НИТРИЛОСУЛЬФОНАТ КАЛИЯ

$N(SO_3K)_3$

$$\underset{85,11}{KNO_2} + 3\underset{360,54}{KHSO_3} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{407,56}{N(SO_3K)_3 \cdot 2H_2O} + \underset{56,11}{KOH}$$

Раствор 100 *г* KOH в 200—250 *мл* воды насыщают сернистым газом и раствор смешивают на холоду с раствором 25 *г* KNO_2 в 100 *мл* воды. Через несколько минут начинается выделение кристаллической кашеобразной массы. Через час раствор нагревают на водяной бане до растворения выделившихся кристаллов (чтобы все кристаллы перешли в раствор, при необходимости нужно добавить еще воды) и затем дают прозрачному раствору охладиться. Выделившиеся кристаллические иглы отфильтровывают на нуче и промывают холодной водой.

Свойства. Блестящие кристаллы. В холодной воде растворяются с трудом. В кипящей воде происходит омыление с образованием амидосульфоната. При кратковременном кипячении происходит омыление с образованием имидосульфоната. Соль неустойчива при длительном хранении. В течение месяца происходит разложение с образованием имидосульфоната и дисульфоната.

Литература. Claus A., Koch S., Liebigs Ann., 152, 336 (1869).

ИМИДОСУЛЬФОНАТ КАЛИЯ

$HN(SO_3K)_2$

$$\underset{371,51}{N(SO_3K)_3} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{253,36}{HN(SO_3K)_2} + \underset{136,18}{KHSO_4}$$

Нитрилосульфонат калия смачивают небольшим количеством разбавленной серной кислоты и оставляют стоять в течение суток. Затем вещество отфильтровывают на нуче, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из воды, содержащей небольшое количество NH_3.

Свойства. Зернистые кристаллические агрегаты или блестящие листочки. В холодной воде мало растворимы. Кипящая вода омыляет их с образованием амидосульфоната. При длительном кипячении с водой, особенно если последняя содержит кислоту, происходит разложение на SO_2,$(NH_4)_2SO_4$ и K_2SO_4. В сухом состоянии устойчив.

Литература. Raschig F., Liebigs Ann., 241, 171 (1887).

АМИДОСУЛЬФОНАТ КАЛИЯ

H_2NSO_3K

$$\underset{253,36}{HN(SO_3K)_2} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{135,19}{H_2NSO_3K} + \underset{136,18}{KHSO_4}$$

Раствор нитрилосульфоната или амидосульфоната в небольшом количестве воды кипятят в течение некоторого времени и затем нейтрализуют действием углекислого натрия. Выделившийся сернокислый натрий отфильтровывают на нуче и фильтрат упаривают до начала кристаллизации. Раствор отделяют от выкристаллизовавшегося сначала K_2SO_4. Наконец, из остающегося вязкого маточного раствора выделяется амидосульфонат в виде прекрасно образованных кристаллов.

Свойства. Бесцветные кристаллы. Очень легко растворяются в воде. Не растворяются в спирте.

Литература. Raschig F., Liebigs Ann., 241, 176 (1887).

АМИДОСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

H_2NSO_3H

$$\underset{60,07}{CO(NH_2)_2} + \underset{178,16}{H_2S_2O_7} = \underset{194,22}{2H_2NSO_3H} + \underset{44,01}{CO_2}$$

100 *г* мочевины при хорошем перемешивании механической мешалкой вносят на протяжении $^3/_4$ часа в 560 *г* 100%-ной серной кислоты. При этом смесь необходимо хорошо охлаждать и следить за тем, чтобы температура не поднималась выше 40°. Затем добавляют еще 309 *г* олеума (65% SO_3) и оставляют стоять при 42—45° в течение 16 час. Смесь отсасывают на нуче с пористой стеклянной пластинкой, промывают сначала чистой, затем 50%-ной H_2SO_4 и, наконец, холодным метиловым спиртом. Выход 90%.

Свойства. Мол. вес 97,09. Бесцветные кристаллы. Очень устойчивое соединение. Может служить стан-

дартным реактивом для установки титра в алкалиметрии.

Литература. Baumgarten P., Ber. dtsch. chem. Ges., 69, 1929 (1936).

ГИДРАЗИНДИСУЛЬФОНАТ КАЛИЯ

$H_2N_2(SO_3K)_2$

$$\underset{130,14}{N_2H_6SO_4} + 2\underset{233,08}{HSO_3Cl} = \underset{192,20}{H_2N_2(SO_3H)_2} + 2\underset{72,94}{HCl} + \underset{98,09}{H_2SO_4}$$

130 *г* сухого сульфата гидразина взмучивают в 600 *г* сухого пиридина. При перемешивании и охлаждении постепенно приливают из капельной воронки 300 *г* хлорсульфоновой кислоты и, наконец, смесь нагревают на водяной бане до 90—100°. Затем смеси дают охладиться и при встряхивании добавляют спирт. Выделившуюся кристаллическую кашеобразную массу отделяют на нуче. Для выделения чистых кристаллов полученную таким образом соль пиридиния еще раз растворяют в небольшом количестве воды и раствору после добавления небольшого количества спирта дают испариться в эксикаторе до выделения большого количества кристаллов, после чего кристаллы снова отделяют на нуче. Полученные таким образом кристаллические иглы соли пиридиния, отличающиеся шелковистым блеском можно применить для получения азодисульфоната калия. Они легко растворимы в воде и трудно растворимы в спирте. Для получения гидразиндисульфоната калия отделять кристаллы от раствора не требуется. После охлаждения раствора к нему вместо спирта добавляют 300 *г* льда и такое количество едкого кали (*D* 1,29), которое необходимо для того, чтобы раствор приобрел щелочную реакцию. Выделившуюся соль отделяют на нуче и промывают холодной водой. Выход около 200 *г*.

Аммонийную соль можно получить подобным же способом, нейтрализуя раствор не едким кали, а водным раствором аммиака. Из раствора ее осаждают спиртом, так как в воде она растворяется очень легко. Аммонийную соль можно также получить из соли пиридиния, растворяя последнюю в возможно меньшем количестве воды, нейтрализуя водным раствором аммиака и затем вызывая кристаллизацию путем прибавления спирта. Выход 90%.

Свойства. Калийная соль трудно растворима в воде. Аммонийная соль легко растворима в воде, но трудно растворима в спирте. Блестящие листочки. Соль пиридиния кристаллизуется в виде шелковистых игольчатых кристаллов. В воде легко растворима. Мол. вес 268,3.

Литература. Raschig F., Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig—Berlin, 1924, S. 199; Konrad E., Pellens R., Ber. dtsch. chem. Ges., 59, 135 (1926).

АЗОДИСУЛЬФОНАТ КАЛИЯ

$N_2(SO_3K)_2$

$$\underset{350,40}{H_2N_2(SO_3H\cdot pyr)_2} + \underset{74,46}{NaOCl} + 2\underset{149,12}{KCl} = \underset{266,36}{N_2(SO_3K)_2} + \underset{58,46}{NaCl} + 2\underset{72,94}{HCl} + 2\underset{158,20}{pyr} + \underset{18,02}{H_2O}$$

5 *г* ($^1/_{70}$ моля) пиридиниевой соли гидразинсульфоновой кислоты, упомянутой при описании предыдущего препарата, замораживают с небольшим количеством воды в охлаждающей смеси при —20° до получения кашеобразной массы. $^2/_{70}$ моля NaOCl (7% окислительного эквивалента, т. е. раствор 2,3 *г* NaOH в 25 *мл* воды, через который при охлаждении льдом пропущено 2 *г* хлора) также замораживают с 10 *мл* 12%-ного раствора NaOH. Затем кашеобразную массу гипохлорита, помешивая и продолжая охлаждать, вносят в замороженную соль пиридиния и оставляют смесь стоять в течение 10 мин. при температуре не выше —7°. При этом не должен выделяться газ. Затем добавляют 10 *мл* охлажденного насыщенного раствора KCl. Азодисульфонат калия выделяется тотчас же. Его немедленно отсасывают на хорошо охлажденном нуче, промывают холодным спиртом и холодным эфиром и, не высушивая, помещают в вакуум-эксикатор (необходимо иметь в виду опасность взрыва). Препарат высушивают над фосфорным ангидридом. Выход 80—90%.

Свойства. Небольшие желтые кристаллические иголочки.

Литература. Konrad E., Pellens R., Ber. dtsch. chem. Ges., 59, 135 (1926).

ХЛОРИСТЫЙ НИТРОЗИЛ

NOCl

I. $$\underset{127,09}{HSO_3ONO} + \underset{58,46}{NaCl} = \underset{65,47}{NOCl} + \underset{120,08}{NaHSO_4}$$

127 *г* нитрозилсерной кислоты и 58,5 *г* хорошо высушенного хлористого натрия перемешивают в колбе емкостью 0,5—1 *л*, снабженной пришлифованной пробкой и газоотводной трубкой. Колбу нагревают на водяной бане и газы вводят в хорошо охлаждаемые ловушки. Стадию получения нитрозилсерной кислоты можно обойти, если N_2O_3 (азотистый ангидрид), полученный из As_2O_3 и HNO_3 и высушенный над хло-

ристым кальцием, пропустить в концентрированную H_2SO_4 и нагревать вместо чистой нитрозилсерной кислоты кашицу с добавлением к ней хорошо высушенного NaCl. Разумеется, можно также получить нитрозилсерную кислоту и путем пропускания SO_2 в азотную кислоту и применять для дальнейших синтезов полученную при этом густую кашеобразную массу без предварительного выделения из нее нитрозилсерной кислоты. К концу опыта полезно повысить до 110° температуру водяной бани, в которую погружена реакционная колба, растворив в воде бани поваренную соль. Конденсированный NOCl очищают еще перегонкой. Это особенно необходимо в тех случаях, когда синтез проводится не с точными стехиометрическими количествами чистой нитрозилсерной кислоты, а с кашеобразной массой, содержащей концентрированную серную кислоту, так как в этих случаях в NOCl содержится в растворенном виде HCl.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

II. $$KCl + 2NO_2 = KNO_3 + NOCl$$

NO_2 пропускают через вертикально поставленную трубку длиной 60 *см* с влажным KCl (содержащим около 2,4% воды). Приблизительно за 3 часа через трубку пропускают около 20 *мл* жидкой NO_2. За ходом реакции в трубке можно следить по резкой поверхности раздела. При правильно регулируемой реакции выходящий газ никогда не содержит NO_2, если только проследить за тем, чтобы зона реакции не достигала верхнего конца трубки. Выходящий газ очищают, как указано выше, путем перегонки.

III. $$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

Хлор сжижают в соответствующем сосуде и насыщают его при температуре от —50 до —60° окисью азота, полученной из нитрозилсерной кислоты и ртути. Сырой продукт затем пропускают через нагретую до 150° стеклянную трубку и снова конденсируют. Продукт очищают перегонкой.

Свойства. Желто-красный газ, который при —5° можно перевести в жидкость. Ниже —60° NOCl образует желто-красные кристаллы. Жидкий NOCl очень сильно поражает кожу. Газ реагирует также и с веществами, применяемыми для смазки кранов.

Литература. Tilden W. A., J. Chem. Soc. (London), 27, 630 (1874); 59, 73 (1891); Scott A. F., Johnson C. R., J. Phys. Chem., 33, 1975 (1929); Trautz M., Gerwig W., Z. anorg. Chem., 134, 409 (1924); Wourtzel E., J. chim. phys., 11, 243 (1913); Whittaker C. W., Lunström F. O., Merz A. R., Ind. Eng. Chem., 23, 1410 (1931).

БРОМИСТЫЙ НИТРОЗИЛ

NOBr

$$2NO + Br_2 = 2NOBr$$
60,02 159,83 219,85

Через 80 *г* охлажденного до 0° брома пропускают сухую NO. Во время пропускания бром постепенно охлаждают до —10°, погружая колбу в охлаждающую смесь. Когда жидкость вполне насытится газом, привес становится приблизительно равным 28 *г*. После этого жидкость медленно нагревают. При 24° отгоняется образовавшийся NOBr. Его улавливают в охлажденной ампуле.

Свойства. Мол. вес 114,9. Темнобурая жидкость, очень легко разлагающаяся при нагревании.

Литература. Froelich O., Liebigs Ann., 224, 272 (1884).

ХЛОРИСТЫЙ НИТРИЛ (НИТРИЛХЛОРИД)

NO_2Cl

$$HSO_3Cl + HNO_3 = NO_2Cl + H_2SO_4$$
116,54 63,02 81,47 98,0

I. В трехгорлую колбу со шлифами и механической мешалкой (вставленной в средний тубус) наливают 63 *г* 94,4%-ной HNO_3. Из капельной воронки (вставленной в боковой тубус) с трубкой, погруженной в жидкость, приливают при хорошем перемешивании 116,5 *г* хлорсульфоновой кислоты. В это время колбу хорошо охлаждают (5—10°). Через третий тубус проходит трубка, отводящая газ через наполненную 96%-ной серной кислотой промывную склянку к газовой ловушке, в которой NO_2Cl конденсируется. Таким путем получают 73—74 *г* NO_2Cl (90% теоретического).

II. По Шмейссеру, применяют три соединенные шлифами газовые ловушки, в первую из которых помещают 122 *г* HSO_3Cl, а в примыкающую к ней вторую ловушку — 69 *г* 100%-ной HNO_3; третью ловушку оставляют пустой, к ней присоединяют вакуумный насос. После этого содержимое двух первых ловушек охлаждают до температуры не выше —60° и через 5 мин. создают вакуум во всей установке. Затем закрывают имеющийся между второй и третьей пустой ловушками кран и удаляют смесь, охлаждающую HNO_3. HNO_3 сейчас же перегоняется в первую ловушку, причем уровень жидкого воздуха поддерживают на одинаковой

высоте с уровнем HSO_3Cl. Азотная кислота конденсируется непосредственно над HSO_3Cl. По окончании перегонки открывают кран в третью ловушку, охлаждают ее жидким воздухом, а две другие ловушки оставляют в охлаждающих банях, пока они медленно не нагреются до температуры выше —60°. При этом выделяется равномерный ток чистого NO_2Cl, конденсирующегося в третьей ловушке. Температуру охлаждающей бани и первой ловушки постепенно доводят до —20°. Если пользоваться не вполне безводной или содержащей примеси окислов азота азотной кислотой, образуется, особенно к концу реакции, небольшое количество красного NOCl. Выход почти количественный.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

$$NOCl + O_3 = NO_2Cl + O_2$$
65,47 48,00 81,47 32,00

$$N_2O_5 + PCl_5 = 2NO_2Cl + POCl_3$$
108,02 208,26 162,92 153,34

Свойства. Т. кип.—15°; т. пл. —149°. D^{-20} 1,46.

Литература. Dachlauer K. (I. G. Farbenindustrie), герм. пат. 509405, 30/VIII 1929; C. 1930 II, 3832; Schumacher H. J., Sprenger G., Z. anorg. Chem., 182, 139 (1929); Z. phys. Chem., (B) 12, 115 (1931). Schmeisser M., Z. anorg. Chem., 255, 33 (1948); Schmeisser M., частное сообщение.

НИТРОЗИЛНАТРИЙ

NaNO

$$Na + NO = NaNO$$
23,00 30,01 53,01

В трубку из стекла супремакс, которую очень медленно и равномерно нагревают при помощи воздушной рубашки или хорошо регулируемой электрической печи, вносят лодочку с возможно меньше помутневшим с поверхности свеженарезанным натрием (в количестве приблизительно 1 *г*). В рубашку или электрическую печь вставляют термометр таким образом, чтобы шарик его находился как можно ближе к лодочке. С одной стороны через стеклянную трубку с пробкой над лодочкой пропускают смесь 18—20% NO с чистым азотом, не содержащим кислорода. Смесь газов высушивают хлористым кальцием; вначале ее подают со скоростью 2—3 пузырька в секунду. У мест входа и выхода газа присоединяют промывные склянки с концентрированной серной кислотой. После вытеснения всего воздуха трубку начинают очень медленно и осторожно нагревать. Когда температура достигнет 150—170°, начинается реакция с образованием светложелтой массы. Натрий постепенно вспучивается и, наконец, серая масса заполняет почти весь просвет трубки. После этого температуру повышают до 180° и ускоряют ток газа. Масса становится светложелтой, почти белой, и при отсутствии каких-либо дальнейших изменений нагревание прекращают и продукту реакции дают охладиться в токе азота. Весь процесс при применении 1 *г* натрия продолжается приблизительно 3—4 часа.

Другой метод получения. Продукт того же состава, однако с несколько другими свойствами можно получить, по Цинтлю и Хардеру, приводя во взаимодействие NO с голубым раствором натрия в жидком аммиаке.

Свойства. NaNO растворим в воде с образованием N_2O. Из водного раствора после подкисления уксусной кислотой $AgNO_3$ осаждает желтый $Ag_2N_2O_2$. Наряду с последним в растворе находится также и нитрит.

Литература. Gehlen H., Ber. dtsch. chem. Ges., 72, 159 (1939); Zintl E., Harder A., ibid., 66, 760 (1933).

РАЗДЕЛ 9

ФОСФОР

Р. КЛЕМЕНТ

БЕСЦВЕТНЫЙ ФОСФОР

P_4

ФОСФОР НАИВЫСШЕЙ ЧИСТОТЫ

Имеющийся в продаже бесцветный фосфор отличается в большинстве случаев сравнительно высокой чистотой. Однако при очень высоких требованиях к чистоте продажный фосфор необходимо подвергнуть особой очистке, в частности прежде всего от присутствующего в нем незначительного количества мышьяка. Лучше всего достичь получения чистого фосфора двукратной перегонкой с водяным паром.

В колбу емкостью 3—4 *л* помещают 100 *г* продажного бесцветного фосфора и около 0,5 *л* воды. К колбе присоединяют генератор водяного пара, а также аппарат Киппа или стальной баллон с двуокисью углерода и холодильник. К холодильнику присоединяют форштос, опущенный в приемник, содержащий некоторое количество воды. Конец форштоса погружен в воду. Воду в приемнике нагревают до 30° и воздух из всей установки вытесняют двуокисью углерода. Затем через колбу пропускают водяной пар с такой скоростью, чтобы содержащаяся в колбе вода находилась все время в состоянии сильного кипения. При непрерывном пропускании медленной струи двуокиси углерода фосфор перегоняется с парами воды и конденсируется в виде бесцветных капель, обладающих высокой лучепреломляющей способностью. Эти капли падают на дно приемника и через некоторое время затвердевают. Отогнанную воду время от времени сливают сифоном. В течение 8 час. можно отогнать около 50 *г* фосфора.

Если продукт после первой перегонки еще не вполне очищен от мышьяка, то вторая перегонка дает уже абсолютно чистое вещество. Для испытания на присутствие мышьяка бесцветный фосфор окисляют азотной кислотой. Из упаренного раствора после растворения сухого остатка в соляной кислоте мышьяк осаждают сероводородом. Образовавшийся осадок растворяют в $(NH_4)_2CO_3$ и раствор подкисляют соляной кислотой. Выпадающий при этом сернистый мышьяк растворяют в водном растворе аммиака и перекиси водорода и выделяют мышьяк в виде $NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O$.

Свойства. Ат. вес. 30,98.

Чистый фосфор бесцветен, прозрачен, мягок и может быть разрезан ножом. На холоду он становится хрупким и на местах излома видна кристаллическая структура. Хорошо образованные кристаллы получают путем испарения раствора бесцветного фосфора в сероуглероде или бензоле или же при медленной возгонке в вакууме в темноте. Вследствие низкой температуры вспышки (60°) фосфор нельзя приводить в соприкосновение с нагретой посудой и разрезать его можно лишь во влажном состоянии (лучше всего под водой). Фосфор, воспламенившийся на коже, образует глубокие, с трудом поддающиеся лечению ожоги и может быть потушен только водой. На пораженное место рекомендуется наложить компресс, пропитанный 1%-ным раствором $CuSO_4$, после чего необходимо сейчас же обратиться к врачу. Рану, образовавшуюся от ожога фосфором, никоим образом нельзя лечить мазью от ожогов или маслом, так как бесцветный фосфор растворим в жирах и таким путем еще больше распространится по коже.

Т. пл. 44,1°; т. кип. 280°. В воде почти совершенно не растворим, плохо растворим в спирте и ледяной уксусной кислоте; легко растворим в эфире, бензоле, жирных маслах, PCl_3 и PBr_3, а также в жидком аммиаке и жидком сернистом ангидриде. В сероуглероде растворим почти в неограниченном количестве. D 1,82.

Литература. Nölting E., Feuerstein W., Ber. dtsch. chem. Ges., **33**, 2684 (1900).

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ БЕСЦВЕТНЫЙ ФОСФОР

По Михаэлису, чтобы получить мелкораздробленный гранулированный фосфор, куски фосфора взбалтывают с теплой водой или теплым раствором мочевины в толстостенной закрытой склянке (лучше всего механическим путем) до тех пор, пока расплавленный фосфор после охлаждения не затвердеет в форме шариков различной величины.

Литература. Michaelis A., Liebigs Ann., **310**, 56 (1900).

СВЕТЛОКРАСНЫЙ ФОСФОР

Светлокрасный фосфор получают по методу, описанному Вольфом, путем восстановления

PBr_3 ртутью:

$$2PBr_3 + 3Hg = 2P + 3HgBr_2$$
$$541{,}44 \quad 601{,}83 \quad 61{,}95 \quad 1081{,}32$$

В трубке для проведения реакций под давлением в течение двух суток при 100° и при непрерывном встряхивании нагревают 55 *г* ртути и 51 *г* PBr_3 (оба реактива в возможно более чистом и сухом состоянии). При этом необходимо позаботиться о том, чтобы ртуть не задерживалась в кончике трубки. Затем трубку заплавляют и нагревают в течение суток в печи до 130° и на следующий день повышают температуру до 170°. Полученный продукт осторожно измельчают, шесть раз экстрагируют в экстракционном аппарате по два часа абсолютным эфиром и после высушивания нагревают один или два раза в вакууме для возгонки образовавшейся $HgBr_2$ в атмосфере сухой двуокиси углерода, не содержащей кислорода. Остается вещество, содержащее приблизительно 87% фосфора; примесями являются $HgBr_2$ и Hg_2Br_2. Этот продукт снова помещают в трубку для проведения реакций при высоком давлении, добавляют приблизительно на каждые 2 *г* вещества по 2 капли PBr_3 и после создания вакуума трубку снова заплавляют. Трубку длиной приблизительно 0,5 *м* вставляют концом, содержащим вещество, в печь, а $^1/_3$ трубки с другого конца оставляют вне печи. В течение одного дня трубку осторожно нагревают до 220—240° и дают ей охладиться. В запаянном конце трубки осаждается вновь полученная соль $HgBr_2$ в виде прекрасно образованных кристаллов. Продукт реакции очищают в экстракционном аппарате от главной массы находящегося в избытке PBr_3 путем шестичасового экстрагирования при трехкратной смене эфира и после этого отгоняют еще сохранившийся в нем дибромид ртути в атмосфере двуокиси углерода при давлении 25—30 *мм* рт. ст. и температуре 250°. Остается коричнево-черное вещество, приобретающее при охлаждении окраску красной киновари. Если это вещество, по данным количественного анализа, еще не обладает достаточной чистотой, то его снова заплавляют в трубку с некоторым количеством PBr_3 и повторяют описанную выше обработку. Дело в том, что при слишком медленной перегонке вновь образуется Hg_2Br_2, PBr_3 отгоняется, а Hg_2Br_2, не будучи летучим соединением, остается невозогнанным. Повторение проведенного выше процесса имеет своей целью полное переведение соли Hg (I) в соль Hg (II).

Свойства. Описанный выше светлокрасный фосфор в значительной степени отличается от того, который можно получить из бесцветного фосфора и PBr_3 по методу Шенка. Его цвет напоминает цвет сурика или киновари, а при нагревании до 250° он становится коричнево-черным, однако при охлаждении продукт снова приобретает прежний цвет. По Вольфу, светлокрасный фосфор не является особой аллотропической модификацией; его следует скорее рассматривать как разновидность обыкновенного «красного фосфора», от которого он отличается лишь меньшей величиной частиц. Светлокрасный фосфор не растворим в эфире и сероуглероде. Он не окрашивается в темный цвет ни жидким, ни растворенным в воде аммиаком. Температура вспышки на воздухе равна приблизительно 300°. На влажном воздухе светлокрасный фосфор окисляется лишь медленно. D_4^{24} 1,876.

Литература. Wolf L., Ber. dtsch. chem. Ges., **48**, 1272 (1915); Schenck R., ibid., **36**, 979 (1903).

КРАСНЫЙ ФОСФОР

Продажный красный фосфор очищают путем кипячения его в течение 24 час. порциями по 100 *г* с приблизительно 7%-ным едким натром, а после удаления щелочи еще в течение 24 час. с водой; затем его промывают до исчезновения щелочной реакции холодной водой (лучше всего в центрифуге). После этого фосфор высушивают в вакууме на глиняных пластинках над фосфорным ангидридом. Фосфор следует хранить в хорошо закупоренных склянках. В связи с окислением фосфора на воздухе долго стоявшие препараты перед употреблением следует снова промывать водой.

ФОСФОР ГИТТОРФА

Растворенный в расплавленном свинце фосфор при охлаждении образует кристаллы особой формы (Гитторф). Эти кристаллы лучше всего можно получить по методу, описанному Штоком и Гомолкой.

В трубку из иенского стекла диаметром 13—15 *мм* и длиной 45 *см* со стенками толщиной 2 *мм* помещают 3 *г* чистого красного фосфора или такое же количество бесцветного фосфора (в последнем случае вводят сухую двуокись углерода) и 200 *г* чистого свинца в палочках. Оттянув трубку непосредственно над свинцом на расстоянии около 5 *см* от отверстия в толстостенный капилляр, ее наполняют сухой двуокисью углерода, создают в ней разрежение при помощи водоструйного насоса и запаивают. Затем трубку вставляют в поставленную вертикально завинчивающуюся крышкой железную трубку внутренним диаметром 25—30 *мм* и заполняют кольцевое пространство между труб-

ками плотно утрамбованным высушенным морским песком. На железную трубку навинчивают крышку (без уплотнения). Трубку нагревают в печи для сожжения до температуры красного каления (около 800°). Неоднократно наклоняя печь и вращая трубку, содержимое последней основательно перемешивают. Через 48 час. трубку еще в раскаленном состоянии вынимают из печи и охлаждают в вертикальном положении. Затем трубку, сделавшуюся молочно-мутной и неровной (из-за припаявшихся к ней песчинок), вынимают из печи и, отрезав капилляр, вскрывают. При этом воздух, проникающий в трубку, в большинстве случаев воспламеняет содержащийся в ней бесцветный фосфор. Затем нижний конец трубки сильно охлаждают (охлаждающей смесью, жидким аммиаком и т. п.), чтобы облегчить отделение свинцового стержня. После этого трубку осторожно разбивают, имея наготове чашку с водой для тушения воспламеняющихся кусков, и отделяют от свинцового стержня сначала механически, а затем обработкой в течение 24 час. плавиковой кислотой приставшие к нему осколки стекла. После дальнейшей очистки свинца проволочной щеткой от красного фосфора, приставшего в разных местах к поверхности стержня, последний электролитически переводят в раствор.

Для этого пользуются прибором, изображенным на рис. 167. Сосуд, изготовленный из десятилитровой склянки путем отделения от нее верхней части, имеет диаметр приблизительно 24 *см* и высоту около 27 *см*. Он содержит электролит, полученный из 2 *кг* уксуснокислого свинца и 8 *л* 6%-ной уксусной кислоты. Катодом служит свинцовая пластинка *1* толщиной 2 *мм* с припаянной к ней медной проволокой, которая изолирована от электролита резиновой и стеклянной трубочками. Свинцовый стержень *2*, служащий анодом, просверлен на своем закругленном конце и подвешен при помощи петли из платиновой проволоки на медной проволоке так, что на $^1/_3$ он погружен в жидкость. Часовое стекло *3* диаметром около 12 *см* подвешено на уровне половины высоты жидкости на стеклянных палочках; оно служит для улавливания фосфора. Анод окружен стеклянной трубкой *4* диаметром 5 *см*, погруженной на 1 *см* в жидкость (клемма, к которой он прикреплен, на рисунке не показана). Свинцовый стержень постепенно погружают в жидкость, но так, чтобы платиновая проволока не пришла в соприкосновение с раствором. Ток регулируют в пределах 1—2 *а*.

Свинец выделяется на катоде в виде прекрасных кристаллов, которые время от времени спрессовывают стеклянным шпателем. Фосфор собирается на часовом стекле в виде буровато-красного кристаллического порошка. От последнего прежде всего отделяют путем отмучивания примешанную к нему PbO_2. Затем порошок кипятят в течение 24 час. с обратным холодильником в атмосфере двуокиси углерода с 20%-ной соляной кислотой, количество которой возобновляют 3—4 раза, пока свинец не перестанет растворяться. Затем остаток центрифугируют, промывают холодной водой и высушивают над фосфорным ангидридом

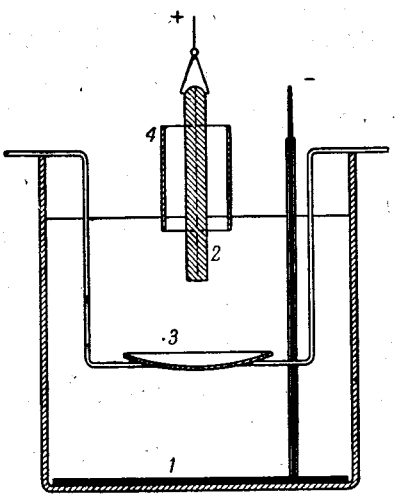


Рис. 167. Выделение фосфора Гитторфа.

в вакууме. Иногда осколки стекла приходится удалять при помощи плавиковой кислоты. Полученный в количестве 0,8—1 *г* фосфор сохраняют в вакууме или в заполненных двуокисью углерода сосудах.

Свойства. Фосфор Гитторфа образует однородные желто-бурые прямоугольно ограниченные таблички с темными пятнами и полосками. Он никогда не бывает совершенно очищенным от примеси свинца и содержит последний в количестве 1,5—3%. Препарат, содержащий 1,5% свинца, имеет D 2,36. Исходя из этого значения для чистого фосфора Гитторфа можно вычислить D 2,31—2,33. Кристаллизуется в моноклинной системе. Название «металлический фосфор» для описываемой модификации является, по мнению Штока и Штамма, неправильным, так как препарат не обладает электропроводностью.

Литература. Hittorf W., Pogg. Ann., **126**, 193 (1865); Stock W., Gomolka F., Ber. dtsch. Ges., **42**, 4510 (1909); Stock A., Stamm E., ibid., **46**, 3497 (1913).

КОЛЛОИДНЫЙ ФОСФОР

По Сведбергу [I], коллоидный фосфор можно получить распылением красного фосфора при помощи электрических искровых разрядов. Рогинский и Шальников [II] получали гидрозоль фосфора одновременной конденсацией паров фосфора и воды при температуре жидкого воздуха и последующего их оттаивания. Согласно герм. пат. 401049, коллоидный фосфор получается смешиванием раствора бесцветного фосфора в сероуглероде с водой в присутствии защитного коллоида [III].

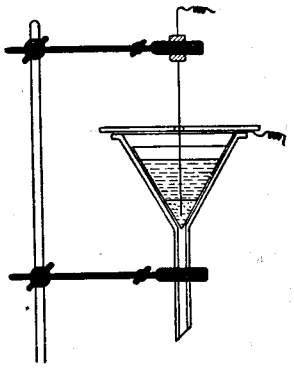


Рис. 168. Получение коллоидного фосфора.

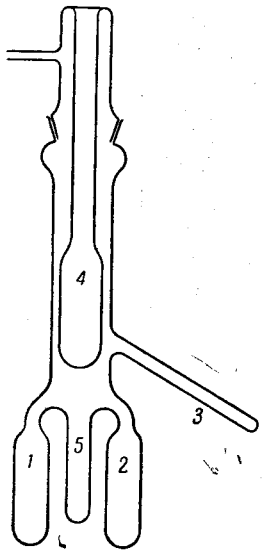


Рис. 169. Получение коллоидного фосфора.

1, *2*—сосуды для воды; *3*—трубка для фосфора; *4*—охладитель; *5*—сосуд для собирания коллоидного фосфора.

I. В стеклянную воронку с плоско отшлифованным верхним краем (рис. 168) вставляют конический алюминиевый сосуд, содержащий красный фосфор и изобутиловый спирт. Воронка покрыта стеклянной пластинкой, в центре которой просверлено отверстие для введения алюминиевой проволоки. Трубку воронки можно укрепить в штативе и хорошо изолировать. Алюминиевый сосуд и проволоку присоединяют к источнику электрического тока (катушка Румкорфа с конденсатором во вторичной обмотке) и внутри жидкости создают искровые разряды. Алюминиевую проволоку целесообразно заземлить, чтобы регулировку прибора можно было производить незащищенной рукой. Образующаяся коллоидная система в проходящем свете почти бесцветна (слабожелтоватого цвета), в отраженном свете она бледнокрасного цвета.

II. В боковых сосудах *1* и *2* изображенного на рис. 169 прибора находится вода, а в трубке *3* фосфор, который можно подвергнуть испарению, вводя трубку в электрическую печь. Перед началом работы воду замораживают жидким воздухом, а из прибора удаляют воздух. В сосуд *4* наливают жидкий воздух и затем включают электрическую печь для испарения фосфора. Соотношение количеств растворителя и фосфора регулируют, изменяя температуры сосудов *1*, *2* и трубки *3*. После того как на стенках сосуда *4* осядет достаточное количество смеси, жидкий воздух удаляют и смесь доводят до плавления, в результате чего она стекает в сосуд *5*.

Полученный золь полидисперсен, вероятно, отчасти вследствие неполноты смешивания, отчасти же вследствие последующего укрупнения частичек твердой смеси при ее плавлении.

III. Одну часть 50%-ного раствора фосфора в сероуглероде сильно встряхивают с 2 частями ализаринового масла. Образуется молочно-белая жидкость, которая при разбавлении водой (например, в соотношении 1:2000) превращается в устойчивую эмульсию.

После отгонки сероуглерода из раствора выделяются пары, обладающие способностью фосфоресцировать в темноте.

Литература. I. The Svedberg, Ber. dtsch. Chem. Ges., 39, 1714 (1906); Herstellung kolloider Lösungen anorganicher Stoffe, 1909, S. 490.

II. Рогинский С., Шальников А., Koll. Z., 43, 67 (1927).

III. Winkler F., герм. пат. 401049, Klasse 30h, Gruppe 2, 25.8.1924.

ФОСФОРИСТЫЙ ВОДОРОД (ФОСФИН)

PH_3

Фосфористый водород (фосфин) можно получить следующими методами.

I. При взаимодействии KOH с бесцветным фосфором:

$$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$$
$$123{,}90 \quad 168{,}33 \quad 54{,}06 \quad 33{,}99 \quad 312{,}27$$

II. При взаимодействии фосфида кальция с водой:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ca(OH)_2$$
$$182{,}19 \quad 108{,}12 \quad 67{,}98 \quad 222{,}30$$

III. При взаимодействии фосфида алюминия с серной кислотой:

$$AlP + 3H_2O = PH_3 + Al(OH)_3$$
$$57{,}94 \quad 54{,}06 \quad 33{,}99 \quad 78{,}00$$

IV. При обработке иодистого фосфония едким кали:

$$PH_4J + KOH = PH_3 + KJ + H_2O$$
$$161{,}91 \quad 56{,}11 \quad 33{,}99 \quad 166{,}01 \quad 18{,}02$$

Лишь по последнему из указанных методов можно получить совершенно чистый PH_3; при получении его по другим методам продукт в различной степени загрязнен примесями P_2H_4 и водорода.

I. ПОЛУЧЕНИЕ PH_3 ИЗ ФОСФОРА И ЕДКОГО КАЛИ

Трехлитровую круглодонную колбу *1* (рис. 170) закрывают резиновой пробкой с четырьмя отверстиями. В отверстия вставляют трубку для пропускания водорода, капельную воронку для раствора едкого кали, газоотводную трубку, снабженную небольшим обратным холодильником, и термометр (на рис. 170 не указан). К газоотводной трубке последовательно присоединены охлаждаемая льдом ловушка *2*, две осушительные трубки *3*, наполненные твердым едким кали, четыре газовые ловушки *4*—*7* и две ловушки *8* для фракционирования конденсированных до жидкого состояния газов. Каждая ловушка снабжена укороченным манометром для контроля за процессом фракционирования (на рис. 170 манометры не указаны).

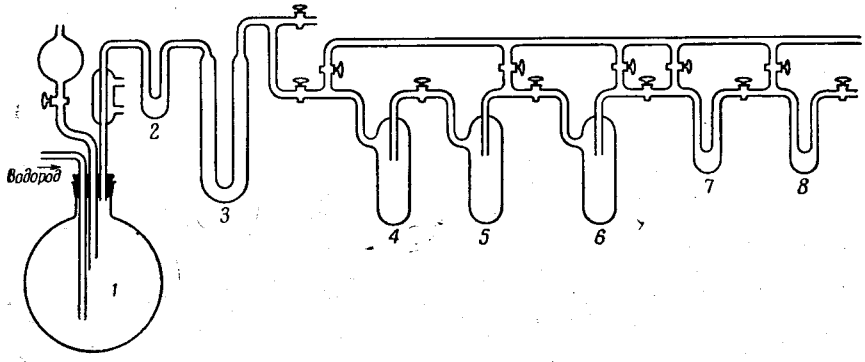


Рис. 170. Получение фосфористого водорода.
1—колба для выделения фосфина; *2*, *4*—*8*—ловушки; *3*—осушительная трубка.

Водород, полученный электролизом, пропускают через охлажденные до —180° ловушки с активированным углем и после этого очищают от примеси кислорода при помощи контактной массы из платинированного асбеста.

Колбу *1*, приблизительно до половины наполненную бесцветным фосфором и разбавленным раствором KOH, после вытеснения из нее воздуха водородом нагревают до 60°. При большой скорости тока водорода образующиеся газы, содержащие большое количество воды, в значительной степени освобождаются от нее в обратном холодильнике, в ловушке *2* и в осушительных трубках *3*. Оставшиеся в них водяные пары можно удалить только путем фракционирования при низких температурах. Ловушки охлаждают до указанных ниже температур: ловушку *5* до —90°, ловушку *6* до —100°, ловушки *7* и *8* до —180°. В ловушках *5* и *6* улавливается главным образом P_2H_4 (см. стр. 262), а в ловушках *7* и *8* конденсируется PH_3. Из этих ловушек PH_3 подвергается однократной тщательной фракционированной перегонке, причем используются только низкокипящие фракции.

К концу процесса содержимое колбы охлаждают до полного затвердевания фосфора, непрерывно пропуская через нее водород. Установку можно разбирать только после очистки всех ее частей от PH_3 путем пропускания через нее водорода. После окончания работы фосфор необходимо тщательно отмыть водой от содержащейся в нем щелочи во избежание дальнейшего образования PH_3

II. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ФОСФИДА КАЛЬЦИЯ

Установка по этому методу соответствует установке, изображенной на рис. 170. Однако колбу *1* заменяют колбой емкостью лишь 1 *л*. Образующийся газ для разложения примеси P_2H_4 и для высушивания пропускают не через осушительные трубки *3*, а через длинную трубку, наполненную натронной известью и фосфорным ангидридом, и конденсируют его только в двух охлаждаемых жидким воздухом ловушках.

Колбу *1* загружают продажным Ca_3P_2 и всю установку заполняют электролитическим водородом (описание процесса его очистки см. на стр. 79). Затем из капельной воронки по каплям приливают разбавленную HCl. Сконденсировавшийся в ловушках PH_3 тщательно фракционируют и используют лишь наиболее низкокипящие его фракции.

III. ПОЛУЧЕНИЕ PH_3 ИЗ ФОСФИДА АЛЮМИНИЯ

По методу Фонзе-Диакона получают AlP (см. раздел «Алюминий», стр. 392).

В толстостенную коническую колбу с пришлифованной стеклянной пробкой, в которую

впаяны капельная воронка и газоотводная трубка, помещают AlP. К колбе присоединяют через наполненную раствором едкого кали (1:2) промывную склянку водоструйный насос. Перед началом выделения газа в конической колбе создают вакуум. После достаточного разрежения газа в колбе небольшое количество PH_3, образовавшееся в результате действия влаги на AlP, разлагается с появлением пламени, при этом водород вступает во взаимодействие с кислородом воздуха, образуя воду, а фосфор осаждается на стенках конической колбы. Затем к AlP по каплям медленно приливают разбавленную H_2SO_4 (1:10). Выделение PH_3 происходит равномерно; газ не содержит P_2H_4.

IV. ПОЛУЧЕНИЕ PH_3 ИЗ ИОДИСТОГО ФОСФОНИЯ

а. С ЕДКИМ КАЛИ

Кусочки PH_4J величиной с горошину перемешивают в конической колбе с небольшими кусочками стекла. Колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. Через отверстия вводят капельную воронку и газоотводную трубку. Приливая по каплям разбавленное едкое кали (приблизительно 1:2), получают без повышения температуры равномерную струю совершенно чистого PH_3. Однако при недостаточно медленном прибавлении KOH может образоваться также и небольшое количество P_2H_4. Из 7,3 *г* PH_4J образуется около 1 *л* PH_3.

б. ПРИ ПОМОЩИ СОДЕРЖАЩЕГО ВОДУ ЭФИРА

В коническую колбу вносят около 10 *г* PH_4J. Колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. В эти отверстия вставляют капельную воронку и газоотводную трубку. Сначала из капельной воронки в колбу приливают обыкновенный эфир с таким содержанием воды, которого достаточно для начала реакции образования PH_3. По мере уменьшения содержания влаги в эфире и замедления тока газа из капельной воронки добавляют одну или несколько капель воды, в результате чего снова начинается выделение газа. Оно продолжается примерно 8 час.

Для проведения этой реакции можно пользоваться также и аппаратом Киппа.

Полученный по этому методу PH_3 может содержать примесь паров эфира.

Сохранять PH_3 можно над прокипяченным раствором NaCl в оклеенном темной бумагой стеклянном газометре или в колбе с ртутным клапаном для создания избыточного давления.

Свойства. PH_3 (фосфин), называемый также газообразным фосфористым водородом, представляет собой бесцветный очень ядовитый газ со своеобразным запахом, похожим на запах ацетилена (запах обыкновенного ацетилена также объясняется присутствием в нем незначительных количеств PH_3). На воздухе PH_3 (особенно если он находится в очень сухом состоянии) воспламеняется при температуре около 150°. При обычной температуре он воспламеняется самопроизвольно только в том случае, если при его получении образуется примесь P_2H_4 (стр. 262).

Т. пл. —132,5°; т. кип. —87,4°.

В воде PH_3 растворим лишь в ограниченной степени; при обычной температуре 1 объем воды поглощает лишь 0,112 объема PH_3.

Литература. I. Rose H., Progg. Ann., **6**, 199 (1826); **46**, 633 (1839); Royen P., Hill K., Z. anorg. Chem., **229**, 98 (1936).

II. Royen P., Hill K., Z. anorg. Chem., **229**, 115 (1936).

III. Moser L., Brukl A., Z. anorg. Chem., **121**, 73 (1922).

IVa. v. Hofmann A. W., Ber. dtsch. chem. Ges., **4**, 202 (1871).

IVb. Messinger J., Engels C., Ber. dtsch. chem. Ges., **21**, 326 (1888).

ДИГИДРОФОСФИД НАТРИЯ

NaH_2P

$$(C_6H_5)_3CNa + PH_3 = NaH_2P + (C_6H_5)_3CH$$
$$266{,}31 \quad 33{,}99 \quad 55{,}99 \quad 244{,}32$$

Реакцию с трифенилметилнатрием проводят, пропуская PH_3 в эфирный раствор в атмосфере азота.

Необходимый для реакции трифенилметилнатрий получают в виде эфирного раствора, по Ренфроу и Хаузеру или по Шленку и Оксу, из трифенилхлорметана и амальгамы натрия.

Трифенилхлорметан [продажный продукт или препарат, полученный по Гаттерману Л., Виланду Г. (Практические работы по органической химии, Госхимиздат, 1948) должен быть чистым и иметь т. пл. 112—113°.

Продажный продукт можно перекристаллизовать из смеси 5 частей лигроина (т. кип. 90—110°) и 1 части хлористого ацетила, причем на 1 *г* вещества берут 1,8 *г* растворителя.

К раствору 63 *г* чистого трифенилхлорметана в 1,5 *л* абсолютного эфира в двухлитровой склянке с хорошо пришлифованной пробкой прибавляют 1150 *г* 1%-ной амальгамы натрия (о получении ее см. раздел «Сплавы», стр. 841); затем склянку плотно закрывают слегка смазанной пробкой и, хорошо закрепив, сильно встряхивают механическим способом. Значительное количество тепла, выделяющееся при реакции

$$(C_6H_5)_3CCl + 2Na = (C_6H_5)_3CNa + NaCl$$

снижают, обертывая склянку влажным полотенцем. Обыкновенно приблизительно через 10 мин. можно уже наблюдать кроваво-красную окраску соединения натрия. Через 3 часа встряхивание прекращают, смесь охлаждают до комнатной температуры и осадку дают осесть на дно. Стеклянную пробку склянки заменяют хорошо подобранной корковой пробкой с двумя отверстиями, в которые вставляют короткую стеклянную трубку для нагнетания азота (высушенного фосфорным ангидридом и очищенного от примеси кислорода) и опущенную глубоко в склянку U-образную сифонную трубку.

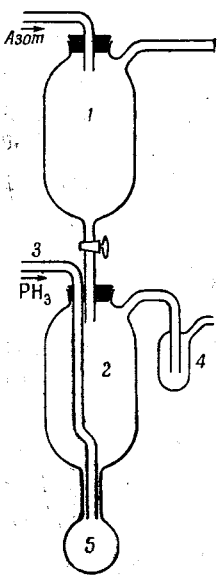


Рис. 171. Получение дигидрофосфида натрия.

1—сосуд для раствора трифенилметилнатрия (вместо изображенного сосуда с успехом можно применить обыкновенную капельную воронку, закрытую сверху пробкой с двумя отверстиями, через которые проходят две стеклянные трубки); *2*—сосуд для осаждения; *3*—трубка для введения PH_3; *4*—затвор, защищающий от доступа воздуха; *5*—приемник для NaH_2P.

Через выпускную трубку склянки давлением азота в сосуд *1* (рис. 171) нагнетают необходимое для каждого раза количество раствора трифенилметилнатрия, окрашенного в темнокрасный цвет. Этот сосуд является частью прибора для получения препарата. Сосуд *1* через патрубок заполняют азотом наивысшей чистоты. В сосуде *2* находится высушенный над фосфорным ангидридом и натрием и перегнанный над порошком натрия эфир. Через трубку *3* в эфир пропускают довольно быстрый ток PH_3, полученного из Ca_3P_2 и воды и очищенного пропусканием его над натронной известью и фосфорным ангидридом; затем по каплям вводят раствор из сосуда *1*. Красная окраска раствора тотчас же исчезает и NaH_2P выпадает в виде белого хлопьевидного осадка. Для удаления образовавшегося трифенилметана раствор декантируют через боковой сосуд *4*, а собравшийся в шарике *5* осадок NaH_2P промывают с декантацией эфиром, вводимым из сосуда *1*. Во время этой операции через прибор непрерывно пропускают азот. После промывания промывной эфир отгоняют, а его остаток удаляют в вакууме. NaH_2P запаивают в шарике *5* в атмосфере азота. Продукт при хранении в атмосфере азота устойчив.

Выход количественный (считая на израсходованный трифенилметилнатрий). Препарат разлагается водой на PH_3 и NaOH.

Литература. Albers H., Schuler W., Ber. dtsch. chem. Ges., **76**, 23 (1943); Schlenk W., Marcus E., ibid., **47**, 1665 (1914); Schlenk W., Ochs R., ibid., **49**, 608 (1916); Ренфроу В., Хаузер Ч., Синт. орг. преп., сб. 2, Издатинлит, 1949, стр. 481.

ИОДИСТЫЙ ФОСФОНИЙ (ИОДИД ФОСФОНИЯ) PH_4J

По данным Баейера [I], иодистый фосфоний получают путем разложения иодистого фосфора водой. Эту реакцию нельзя еще считать окончательно выясненной; по всей вероятности, она протекает в соответствии с уравнением

$$\underset{61,95}{2P} + \underset{253,82}{2J} + \underset{72,08}{4H_2O} = \underset{161,91}{PH_4J} + \underset{127,92}{HJ} + \underset{97,99}{H_3PO_4}$$

Кроме метода получения продукта по Баейеру, здесь описан еще метод, предложенный Гофманом [II], так как, согласно заключению последнего, выгоднее работать именно с большими количествами.

I. В не слишком малой реторте, снабженной тубусом, проходящей через пробку этого тубуса трубкой для пропускания сухой двуокиси углерода и капельной воронкой, в сухом сероуглероде растворяют 100 *г* бесцветного фосфора. В хорошо охлаждаемую реторту небольшими порциями вносят 175 *г* иода. По окончании реакции сероуглерод отгоняют. Остаток его удаляют током сухой двуокиси углерода при слабом нагревании реторты. После охлаждения холодильник заменяют длинной тонкостенной стеклянной трубкой большого диаметра. Другой конец стеклянной трубки соединяют с газоотводной трубкой, опущенной в склянку с небольшим количеством воды. Однако эта трубка не должна касаться поверхности воды. Из капельной воронки к иодистому фосфору прибавляют небольшими порциями 50 *мл* воды. При каждом добавлении воды происходит энергичная реакция; при этой реакции выделяется HJ, который поглощается водой в приемнике, а на стенках реторты и широкой трубки осаждается возогнанный PH_4J. После добавления всей воды реторту нагревают сначала слегка, а затем до слабого каления и полностью отгоняют PH_4J в стеклянную трубку. После охлаждения трубку отделяют от реторты, закрывают один ее конец пробкой и соскребают отложившийся на стенках PH_4J длинной проволокой. Выход около 120 *г*.

II. Для получения более значительных количеств Гофманом предложен следующий метод.

В реторте емкостью, по меньшей мере, 1 *л* растворяют 400 *г* фосфора в одинаковом по весу количестве сероуглерода и приводят раствор во взаимодействие с 680 *г* иода. Затем сероуглерод отгоняют в течение нескольких часов на водяной бане. Разложение происходит под действием 240 *г* воды, добавляемой очень небольшими порциями при легком нагревании реторты и непрерывном пропускании сухой двуокиси углерода. Образующийся HJ улавливают в двух промывных склянках с водой, присоединенных к стеклянной трубке длиной 1,3—1,5 *м* и диаметром 3—4 *см*. Эти промывные склянки во избежание обратного засасывания воды снабжены особенно крупными шариками. Первая склянка для лучшего поглощения содержит разбавленный раствор иодистоводородной кислоты. В установку во избежание взрыва горячих паров PH_4J не должен проникать воздух. После разложения водой реторту нагревают и к концу возгонки доводят до слабокрасного каления. Возгонка продолжается около 8—9 час. В качестве побочного продукта получают иодистоводородную кислоту, несколько загрязненную, однако, примесью H_3PO_4.

Свойства. Большие прозрачные как вода, блестящие как алмазы, кристаллы тетрагональной системы, возгоняющиеся уже при обыкновенной температуре. При взаимодействии с водой мгновенно происходит разложение с образованием PH_3 (см. стр. 258) и HJ. Поэтому PH_4J необходимо сохранять без доступа влаги из воздуха. Т. кип. 80°.

Литература. I. v. B a e y e r A., Liebigs Ann., **155**, 269 (1870).

II. v. H o f m a n n A. W., Ber. dtsch. chem. Ges., **6**, 286 (1873).

ЖИДКИЙ ФОСФОРИСТЫЙ ВОДОРОД (ДИФОСФИН)

P_2H_4

Дифосфин (жидкий фосфористый водород), воспламеняющийся самопроизвольно на воздухе, образуется в результате побочной реакции при получении PH_3 из бесцветного фосфора и едкого кали или из Ca_3P_2 и воды. В данном случае можно рекомендовать первый из названных методов, разработанный Ройеном и Хиллом и уже описанный на стр. 259.

При получении P_2H_4 в установке, изображенной на рис. 170 (стр. 259), это соединение улавливают преимущественно в ловушках *5* и *6*. Содержимое ловушек подвергают тщательной фракционированной перегонке в пределах от —70 до —100°, причем вода, сконденсировавшаяся совместно с P_2H_4, остается в ловушках. Иногда продукт быстро перегоняют при —50° и первый погон отбрасывают, чтобы таким образом исключить примесь следов PH_3, который может содержаться в смеси.

Свойства. Бесцветная жидкость, пары которой на воздухе самопроизвольно воспламеняются. Т. пл. —99°; т. кип. 51,7°.

Разлагается, особенно под действием света, с образованием PH_3 и аморфного желтого фосфора:

$$3P_2H_4 = 2P + 4PH_3$$

Образовавшийся фосфор адсорбирует в зависимости от условий, в которых находится его поверхность, различные количества PH_3 (в среднем 18%). Это обстоятельство может создать видимость образования однородного вещества «твердого фосфористого водорода $P_{12}H_6$».

Литература. R o y e n P., H i l l K., Z. anorg. Chem., 229, 97, 112 (1936).

ФОСФОРТИОХЛОРИД

$PSCl_3$

Фосфортиохлорид образуется по реакции присоединения серы к PCl_3 при их нагревании под давлением [I]:

$$\underset{137,34}{PCl_3} + \underset{32,07}{S} = \underset{169,41}{PSCl_3}$$

Без применения высокого давления $PSCl_3$ можно получить по методу, описанному в герм. пат. 675303 [II], пропуская пары PCl_3 над серой, нагретой приблизительно до 160°, или по методу Кнотца [III] по реакции PCl_3 с серой в присутствии $AlCl_3$ в качестве катализатора.

I. ПОЛУЧЕНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В трубке для проведения реакций под давлением нагревают в течение нескольких часов 137 *г* свежеперегнанного PCl_3 с 35 *г* измельченной серы приблизительно до температуры 130°. Сера почти полностью вступает в реакцию, а избыток ее при охлаждении выкристаллизовывается. После окончания реакции в запаянной трубке давление отсутствует. При перегонке вся жидкость перегоняется между 120 и 130°.

II. ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗ ПОВЫШЕННОГО ДАВЛЕНИЯ (герм. пат. 675303)

250 *г* серы нагревают на масляной бане, в которой поддерживается температура 195°. Температура в реакционном сосуде достигает приблизительно 160°. В другом сосуде 500 *мл* PCl_3 нагревают до сильного кипения. Пары пропускают в расплавленную серу, которую при этом сильно перемешивают. Образующийся

$PSCl_3$, а также и неразложившийся PCl_3 конденсируются в обратном холодильнике и стекают снова в сосуд, наполненный PCl_3. Приблизительно через 6 час. реакцию прерывают и $PSCl_3$ отделяют обыкновенной перегонкой. От 118 до 122° отгоняется 205 *г* очень чистого $PSCl_3$. Не вступивший в реакцию PCl_3 регенерируют, и его так же, как и непрореагировавшую серу, можно использовать для нового синтеза.

По данным Клемента (неопубликованным), по этому методу можно работать с самым простым оборудованием в любой лаборатории. Для этого серу расплавляют на масляной бане в круглодонной колбе со шлифом. В шлиф колбы вставлена насадка, к которой припаян нисходящий холодильник, соединенный форштосом с приемником; последний защищен от проникновения влаги из внешнего воздуха хлоркальциевой трубкой. У пришлифованной насадки круглодонной колбы имеется еще одна газоподводящая трубка, которую погружают в расплавленную серу. Эта трубка присоединена к обыкновенной перегонной колбе, в которой PCl_3 доводят до кипения; его пар вводят в расплавленную серу при помощи умеренного тока сухой двуокиси углерода из стального баллона. Собирающуюся в приемнике жидкость после отгонки PCl_3 из перегонной колбы переливают обратно в ту же колбу, в которой постепенно увеличивается содержание образовавшегося $PSCl_3$. Если вместо обыкновенной перегонной колбы применить колбу Клайзена со вставленным в нее термометром, то, контролируя температуру кипения, можно избегнуть необходимости многократного пропускания образовавшегося $PSCl_3$ через серу, что связано с потерей времени без увеличения выхода. В продолжение 6 час. из 100 *г* серы и 200 *г* PCl_3 можно получить приблизительно 80 *г* $PSCl_3$; последний можно очистить фракционированной перегонкой. Недостаток этого лабораторного метода заключается в необходимости непрерывно наблюдать за течением процесса.

III. ПОЛУЧЕНИЕ $PSCl_3$ ПО МЕТОДУ КНОТЦА

В круглодонной (или конической) колбе с присоединенной к ней насадкой Аншютца и обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, нагревают на водяной бане до кипения 100 *г* PCl_3 с 24 *г* измельченной серы. Как только смесь начинает бурно кипеть, к ней добавляют 3—5 *г* тонкоизмельченного безводного $AlCl_3$. При сильном и даже бурном кипении сера быстро растворяется в жидкости. Иногда реакционную колбу приходится немного охлаждать. К концу реакции через 5—10 мин. жидкость принимает оранжево-желтую окраску. Затем кипение жидкости в колбе прекращается; это служит указанием на то, что весь PCl_3 уже превратился в $PSCl_3$.

После этого охладившуюся жидкость смешивают в большой делительной воронке со значительным количеством воды и осторожно встряхивают, стараясь избежать образования сильной эмульсии. После перехода $AlCl_3$ и возможных примесей PCl_5, H_3PO_3 и HCl в раствор продукт реакции немедленно обесцвечивается, и $PSCl_3$ осаждается в виде нижнего слоя. Этот слой отделяют, высушивают хлористым кальцием и перегоняют.

Выход $PSCl_3$ около 120 *г* (или 97%).

Синоним. Фосфорсульфохлорид.

Свойства. Бесцветная легко подвижная и дымящая на воздухе жидкость резкого, а в разведенном состоянии довольно приятного запаха. Пары раздражают глаза, вызывая слезотечение. С водой на холоду медленно (при нагревании быстро) происходит разложение на HCl, H_2S и H_3PO_4. При кипячении с едким натром образуется Na_3PO_3S (см. стр. 283). Смешивается с сероуглеродом

Т. пл. —35° (?); т. кип. 125° (исправленная). D 1,668.

Литература. I. Henry L., Ber. dtsch. chem. Ges., 2, 638 (1869).

II. Schrader G., герм. пат. 675303, Klasse 12i, Gruppe 31, 5.5.1939.

III. Knotz F., Österr. Chem. Z., 50, 128 (1949).

БРОМОКИСЬ ФОСФОРА (ФОСФОРОКСИБРОМИД) $POBr_3$

По данным Хёнигшмида и Гиршбольд-Виттнера, рекомендованный Бодримоном метод получения бромокиси фосфора по реакции PBr_3 с щавелевой кислотой следует признать неудовлетворительным, так как в этом случае образуется много PBr_3. Хёнигшмид и Гиршбольд-Виттнер рекомендуют в качестве более удовлетворительного метода предложенную Бергером реакцию PBr_5 с P_2O_5.

$$3PBr_5 + P_2O_5 = 5POBr_3$$
$$129{,}17 \quad 14{,}20 \quad 143{,}36$$

(числа уменьшены в 10 раз)

Смесь в соотношении 5 молей PBr_5 на 1 моль P_2O_5 (с небольшим избытком последнего) нагревают в круглодонной колбе с пришлифованным обратным холодильником на песчаной бане, постепенно повышая ее температуру. Необходимо обращать внимание на то, чтобы улетучивалось как можно меньше брома. Через несколько часов реакция заканчивается. К рас-

плавленному продукту добавляют избыток брома и соответствующее этому избытку количество P_2O_5. Смесь еще раз нагревают в течение некоторого времени с обратным холодильником, чтобы превратить образующийся при реакции трехбромистый фосфор в пятибромистый, а этот последний, в свою очередь, в $POBr_3$. Полученный продукт реакции перегоняют под давлением 12 *мм* рт. ст. Между водоструйным насосом и дестилляционной установкой необходимо включить хлоркальциевую трубку. В первом погоне отделяются бром и некоторое количество PBr_3; $POBr_3$ образуется в виде совершенно бесцветного продукта с почти количественным выходом.

Остатки PBr_3, содержащиеся в $POBr_3$, можно удалить лишь путем шестикратной фракционированной перегонки в высоком вакууме.

Свойства. $POBr_3$—вещество очень чувствительное к повышенной температуре, при которой происходит разложение, сопровождающееся пожелтением продукта. Поэтому расплавлять его можно только горячей водой, но ни в коем случае не пламенем горелки.

Продукт имеет вид кристаллической массы из больших листочков. Т. пл. 55°; т. кип. 193°.

В воде он медленно разлагается с образованием H_3PO_4 и HBr. В эфире растворим. D 2,82.

Литература. Hönigschmid O., Hirschbold-Wittner F., Z. anorg. Chem., **243**, 355 (1940); Baudrimont, Ann. Chim. Phys., (4) **2**, 58 (1864); Berger E., C. R., **146**, 400 (1908).

ФОСФОРТИОБРОМИД

$PSBr_3$

I. По данным Михаэлиса, фосфортиобромид можно получить из элементов

$$\underset{30,97}{P} + \underset{32,07}{S} + \underset{239,75}{3Br} = \underset{302,79}{PSBr_3}$$

Равные части фосфора и серы отдельно друг от друга растворяют в сероуглероде и растворы смешивают. При хорошем охлаждении к смеси добавляют по каплям 8 частей брома. По окончании реакции сероуглерод отгоняют, причем к концу перегонки через установку пропускают ток двуокиси углерода. Обыкновенно получают мутный жидкий остаток, который отгоняют как можно быстрее, нагревая большим пламенем. Первый погон, содержащий еще сероуглерод, отбрасывают. Часть перегоняющегося затем $PSBr_3$ осаждается в виде кристаллов в трубке холодильника, а главная часть отгоняется в жидком виде в приемник. Жидкое содержимое приемника обрабатывают все новыми и новыми порциями воды до тех пор, пока первоначально желтое находящееся на дне масло не затвердеет. Затвердевший продукт отжимают между листами фильтровальной бумаги и растворяют в сероуглероде. После окончательного высушивания раствора плавленым хлористым кальцием сероуглерод отгоняют в токе двуокиси углерода. Оставшийся в виде желтой жидкости $PSBr_3$ затвердевает после внесения затравочного кристалла.

II. $$\underset{22,23}{P_2S_5} + \underset{129,17}{3PBr_5} = \underset{151,40}{5PSBr_3}$$

(числа уменьшены в 10 раз)

В дестилляционную колбу с присоединенной к ней трубкой, содержащей P_2O_5, вносят 31 *г* сухого красного фосфора. К нему добавляют при охлаждении 400 *г* брома и после этого 100 *г* P_2S_5. Затем смесь нагревают в течение 2 час. на водяной бане и, наконец, на голом огне до тех пор, пока вся смесь не станет жидкой.

$PSBr_3$ отгоняют под давлением 25 *мм* рт. ст., причем отбирают фракцию, кипящую при 120—130°. Выход 80—85%, считая на введенный в реакцию фосфор.

Для очистки сырое соединение обрабатывают двойным количеством (по объему) дестиллированной воды и несколькими каплями 10%-ного раствора KBr и нагревают на водяной бане до тех пор, пока смесь не перейдет в жидкое состояние. Затем через смесь пропускают в течение нескольких минут слабую струю сжатого воздуха, сливают воду и удаляют серу, если она выделилась из жидкости. Желтый слой $PSBr_3$ оставляют кристаллизоваться; от кристаллов отделяют захваченную ими воду и соединение высушивают над фосфорным ангидридом. Выход чистого $PSBr_3$ достигает 60%.

Свойства. $PSBr_3$ кристаллизуется из его растворов в PBr_3 в виде желтых правильных октаэдров. Расплавленный продукт кристаллизуется в виде лучистых кристаллов.

Т. пл. 38°; т. кип. 212—215° (с разложением), 125—130° при 25 *мм* рт. ст. D^{17} 2,85.

Легко растворим в эфире, сероуглероде, треххлористом фосфоре и трехбромистом фосфоре. В воде довольно устойчив и образует с ней даже моногидрат (т. пл. 35°, D^{18} 2,794). Гидрат распадается на свои компоненты при плавлении, а также при растворении в сероуглероде; из этого раствора воду удается удалить при помощи хлористого кальция.

Литература. I. Michaelis A., Liebigs Ann., **164**, 36 (1872).

II. Booth H. S., Seabright C. A., Inorganic Syntheses, **2**, 153 (1946).

ДИФОСФОРТЕТРАИОДИД

P_2J_4

Дифосфортетраиодид образуется из простых веществ, смешанных в стехиометрическом соотношении, с сильным выделением тепла, умеряемым присутствием сероуглерода, который одновременно служит и растворителем:

$$2P + 4J = P_2J_4$$
$$61{,}95 \quad 507{,}64 \quad 569{,}59$$

По данным Германа и Тракслера, в сероуглероде растворяют отдельно 1 *г* бесцветного фосфора и 8,18 *г* иода. Оба раствора смешивают друг с другом (без потерь). Смесь сначала окрашивается в темнобурый цвет, затем становится прозрачной и, наконец, окрашивается в красивый красный цвет. Растворитель испаряют на песчаной бане при настолько низкой температуре, чтобы сероуглерод только начинал закипать. При более сильном кипении может легко произойти разложение P_2J_4. Еще до выделения кристаллов теплый раствор снимают с песчаной бани и охлаждают. Образуются красные игольчатые кристаллы; с последних сливают маточный раствор. Захваченный сероуглерод испаряют при температуре кипения. P_2J_4 сохраняют над хлористым кальцием.

Свойства. P_2J_4 (дифосфортетраиодид, фосфордииодид, «иодюр фосфора») образует красные тонкие призмы, которые плавятся при 124,5°. В воде происходит разложение с образованием H_3PO_3, PH_3 и HJ.

Литература. Michaelis A., Pitsch M., Liebigs Ann., **310**, 66 (1900); Germann F. E. E., Traxler R. N., J. Am. Chem. Soc., **49**, 307 (1929).

ТРЕХИОДИСТЫЙ ФОСФОР (ТРИИОДИД ФОСФОРА)

PJ_3

Трехиодистый фосфор можно получить исходя из красного фосфора (или из растворенного в сероуглероде бесцветного фосфора) и раствора иода в сероуглероде по реакции:

$$P + 3J = PJ_3$$
$$30{,}97 \quad 380{,}73 \quad 411{,}70$$

Как установлено Германом и Тракслером, особое внимание следует обращать на самую тщательную очистку применяемого сероуглерода. Применение неочищенного содержащего серу сероуглерода обусловливает образование трехиодистого фосфора, содержащего серу, присутствие которой понижает точку плавления.

ОЧИСТКА РЕАКТИВОВ

а) Иод очищают путем растирания его с KJ и последующей возгонки.

б) Красный фосфор должен как можно меньше находиться в соприкосновении с воздухом. Его промывают свежеочищенным сероуглеродом для удаления бесцветного фосфора. Продажный бесцветный фосфор в большинстве случаев является достаточно чистым.

в) Сероуглерод наивысшей чистоты взбалтывают в склянке с притертой пробкой с чистой ртутью до удаления свободной серы. Для этого необходимо длительное взаимодействие с несколькими порциями ртути. Обработку следует продолжать до тех пор, пока на металлической поверхности свежедобавленной ртути не будет появляться лишь слабый налет (через несколько минут). Затем сероуглерод фильтруют, перегоняют и тотчас же применяют для реакции.

I. ПОЛУЧЕНИЕ PJ_3 ПО РЕАКЦИИ ИОДА С КРАСНЫМ ФОСФОРОМ

Необходимое количество иода растворяют в сероуглероде и к раствору добавляют в избытке красный фосфор. После того как весь свободный иод прореагирует, темнокрасный непрозрачный раствор отфильтровывают от непрореагировавшего фосфора и сероуглерод отгоняют на песчаной бане до появления кристаллов. Затем раствору дают охладиться, декантируют маточный раствор и слегка нагревают оставшиеся кристаллы.

II. ПОЛУЧЕНИЕ PJ_3 ПО РЕАКЦИИ ИОДА С БЕСЦВЕТНЫМ ФОСФОРОМ

1 *г* бесцветного фосфора и 12,27 *г* иода растворяют отдельно в сероуглероде. Оба раствора смешивают (без потерь) и смесь перерабатывают, как указано в методе I.

Свойства. Темнокрасные столбчатые кристаллы с т. пл. 61°. Во влажном воздухе быстро происходит разложение. Поэтому PJ_3 необходимо сохранять над хлористым кальцием.

Литература. Germann F. E. E., Traxler R. N., J. Am. Chem. Soc., **49**, 307 (1927).

ТРЕХОКИСЬ ФОСФОРА (ФОСФОРИСТЫЙ АНГИДРИД, ДИФОСФОРТРИОКСИД)

$P_2O_3(P_4O_6)$

Дифосфортриоксид образуется окислением бесцветного фосфора при недостаточном доступе кислорода (воздуха). Первоначальный метод его получения, описанный Торпом и Тэттоном, усовершенствован Вольфом и Шмагером в такой степени, что получение больших ко-

личеств P_2O_3 при строгом соблюдении указанного метода является вполне возможным. Правда, метод Вольфа и Шмагера не вполне соответствует современной технике работы, так как названные авторы соединяют отдельные части установки резиновыми трубками и пробками, а не на шлифах и спаях. Однако этот метод все же описывается здесь по существу неизмененным, поскольку он дает хорошие выходы P_2O_3. Метод состоит в том, что сжигание фосфора осуществляют при низком давлении, а образующийся P_2O_3 по возможности наибыстрейшим образом удаляют из зоны сожжения в область температуры ниже 500°. Полученный P_2O_3 загрязнен примесью P_2O_5, P_2O_4, а также примесью бесцветного и красного фосфора. В отношении его очистки от всех этих примесей (за исключением бесцветного фосфора) дали указания Круикшэнк-Миллер, а также Вольф и Шмагер. Для очистки же от бесцветного фосфора, согласно данным названных авторов, необходима очень тщательная обработка предварительно очищенного продукта в особых установках.

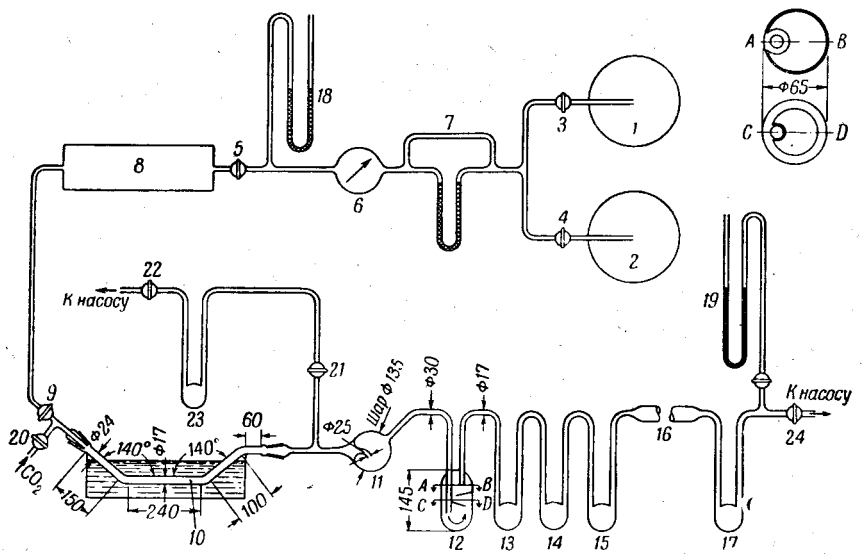


Рис. 172. Получение трехокиси фосфора.

1, *2*—газометры; *3*—*5*, *9*, *20*—*22*, *24*—краны; *6*—газометр; *7*—измеритель скорости течения газа (реометр); *8*—осушительная система; *10*—трубка для сожжения; *11*—первоначальный отделитель; *12*—пылеуловитель; *13*—*15*, *17*, *23*—ловушки; *16*—трубка со стеклянной ватой; *18*, *19*—манометры. Размеры в миллиметрах.

Установка Вольфа и Шмагера (рис. 172). В двух газометрах *1* и *2* емкостью по 50 *л* находится предназначенная для поддержания горения смесь кислорода и воздуха следующего состава: 75 об.% кислорода и 25 об.% азота. Состав этой газовой смеси для поддержания горения не должен отклоняться от приведенного соотношения более чем на 3%. Краны *3* и *4* допускают как попеременное, так и одновременное использование обоих газометров. Кран *5* служит для регулирования давления в газометре *6*. Это давление должно составлять 1 *ат*. Измеритель тока газа (по Ризенфельду) обозначен цифрой *7*.

Газ для сожжения высушивают последовательно хлористым кальцием, натронной известью, концентрированной серной кислотой, фосфорным ангидридом (на рисунке вся осушительная система для простоты обозначена цифрой *8*). К осушительной системе *8* Вольф и Шмагер присоединяют резиновую трубку с зажимом и краном *9*, служащими для регулирования давления в трубке *10* для сожжения. Лучше эти части установки соединять при помощи стеклянных шлифов и в необходимых случаях включать по пути стеклянную пружину. Тонкую регулировку давления можно осуществлять при помощи стеклянного крана *9*. Кварцевая трубка *10* для сожжения должна иметь размеры, точно соответствующие размерам, указанным на рис. 172. В окружающей трубку ванне находится вода, перемешиваемая механической мешалкой и нагретая до 50°. При значительном понижении температуры против указанной может произойти закупорка трубки вследствие выделения твердого фосфора. Затем следуют предварительный отделитель *11* и пылеуловитель *12*. В пылеуловителе *12* нижняя отражательная пластинка, о которую ударяется струя газа, приплавлена к стеклянной газоподводящей трубке, а верхняя пластинка—к двум стеклянным ножкам, прикрепленным к стенкам сосуда (см. разрез *CD* и соответственно *AB*). Конденсация P_2O_3 происходит

в ловушках *13—15*. Трубка *16* диаметром 20 *мм*, заполненная стеклянной ватой, и ловушка *17*, охлаждаемая жидким воздухом, служат для защиты масляного насоса. Манометры наполнены: *18*—водой, а *19*—ртутью. Через кран *20* можно вводить двуокись углерода из аппарата Киппа. Двуокись углерода высушивают хлористым кальцием, серной кислотой и фосфорным ангидридом. Ответвление с кранами *21* и *22* и ловушкой *23* служит для высушивания установки, а также фосфора перед началом сожжения. Трубку *10* со стороны ввода газа закрывают резиновой (или пришлифованной) пробкой. Через эту пробку далеко внутрь трубки для сожжения проходит трубка для пропускания двуокиси углерода.

Проведение процесса получения. Перед внесением фосфора в трубку *10* всю установку заполняют двуокисью углерода.

50 *г* бесцветного фосфора в палочках диаметром 1,5 *см* разрезают на куски длиной по 2—3 *см*; последние высушивают фильтровальной бумагой и помещают в трубку *10*. Краны *20* и *24* закрывают. Краны *21* и *22* открывают, а ловушку *23* охлаждают жидким воздухом. Из трубки откачивают газ, расплавляют фосфор в нагретой до 50° теплой воде и отгоняют захваченную фосфором воду. Чтобы предотвратить отгонку фосфора в ответвление, часть кварцевой трубки, ведущей к отделителю *11*, охлаждают холодной водой, пропуская ее через обвитый вокруг этой части трубки свинцовый змеевик и обкладывая трубку в этом месте мокрой ватой. Приблизительно через 30 мин. останавливают насос, закрывают кран *21*, приостанавливают течение охлаждающей воды и удаляют вату. После этого необходимо открыть кран *22*, так как вследствие испарения собранной в ловушку *23* двуокиси углерода может возникнуть опасное избыточное давление.

Затем охлаждают: пылеуловитель *12* и ловушку *13* смесью льда с хлористым натрием до —15°, ловушку *14* смесью сухого льда с ацетоном до —80° и ловушки *15* и *17* жидким воздухом. После этого зажигают фосфор. Сначала из водяной бани удаляют такое количество воды, чтобы кварцевая трубка не была ею покрыта, затем присоединяют насос и на $^3/_4$ открывают кран *24*. После этого нагревают трубку *10* у левого колена пламенем горелки Бунзена приблизительно до 100°, а кран *9* открывают настолько, чтобы через него могло проникнуть количество газа, достаточное для зажигания фосфора. Тотчас же после воспламенения водяную баню наполняют заранее нагретой до 50° водой.

Теперь необходимо отрегулировать приток газа со скоростью 30 *л/час* и довести отсчитываемое по манометру *19* давление до 90 *мм* рт. ст. Эти условия необходимо поддерживать в течение всего процесса. Предварительное регулирование осуществляют кранами *9* и *24*, а более точное—при помощи зажима между осушительной системой *8* и краном *9* (см. стр. 266). Для правильной работы газомера необходимо по манометру *18* следить за тем, чтобы давление точно соответствовало атмосферному.

При правильном проведении сжигания зону пламени в течение приблизительно 70 мин. передвигают к правому концу трубки *10*. После достижения этой стадии сожжение прекращают, закрыв кран *9*. Расход газа достигает приблизительно 35 *л*.

Часть образовавшегося P_2O_3 оказывается уже отогнанной и находится в ловушках *13—15*. Однако главная часть находится еще в пылеуловителе *12* и некоторое количество—в отделителе и трубке *10*. Чтобы отогнать весь P_2O_3 в приемники, от пылеуловителя *12* удаляют охлаждающую смесь и заменяют ее теплой водяной баней (температура 80—90°). Одновременно отделитель *11* и соединительные трубки между трубкой *10* и пылеуловителем *12* обдувают теплым воздухом (из аппарата «Фен»); водяную баню для трубки *10* также доводят до температуры 80—90°.

Путем создания в установке разрежения до давления не выше 1 *мм* рт. ст. можно достичь того, чтобы P_2O_3 полностью собрался в ловушках *13—15*. Одновременное очень медленное пропускание двуокиси углерода (1 пузырек в секунду) в значительной степени ускоряет перегонку.

Чтобы убедиться в полном отсутствии в установке P_2O_3 на трубку, соединяющую пылеуловитель *12* с ловушкой *13*, кладут лед. При наличии остатка P_2O_3 в пылеуловителе *12* образуется инееподобный налет, исчезающий при нагревании сосуда теплотой руки.

Кран *24* закрывают, охлаждающие бани удаляют и через кран *20* пропускают двуокись углерода. Как только устанавливается атмосферное давление, установку разъединяют при непрерывном пропускании двуокиси углерода, начиная от трубки *16*. Ловушки *15*, *14* и *13* последовательно отключают и тотчас же закрывают плотно закупоривающими их за-

ранее подобранными резиновыми пробками (в случае пришлифованных соединений—соответствующими пришлифованными пробками).

Выход P_2O_3 достигает приблизительно 49 *г*, из которых главная масса находится в ловушке *13*, небольшое количество—в ловушке *14* и совсем немного—в ловушке *15*.

Очистка фосфористого ангидрида. Для удаления примешанных P_2O_5, P_2O_4 и красного фосфора по Вольфу и Шмагеру достаточно расплавленный P_2O_3 один раз профильтровать через тигель с пористым дном в токе двуокиси углерода. Однако удалить таким путем неизбежно остающееся некоторое количество бесцветного фосфора не удается. Удалить его можно по крайней мере частично по Круикшэнк-Миллер перекристаллизацией из сероуглерода, которая, однако, сопряжена с некоторыми потерями. Чтобы удалить последние следы бесцветного фосфора, Круикшэнк-Миллер применяет особый прибор, в котором продукт несколько раз подвергают действию света в тонком слое. При этом бесцветный фосфор переходит в красный фосфор, от которого можно отогнать неизменившийся P_2O_3. Круикшэнк-Миллер рекомендует подвергать продукт действию света двенадцать раз после многократного расплавления и нового распределения фосфора на тонкие слои. Вольф и Шмагер описывают метод очень совершенной очистки P_2O_3 в установке под высоким вакуумом.

Перекристаллизация фосфористого ангидрида. В приборе, изображенном на рис. 173, смешивают 40 *мл* свежеперегнанного P_2O_3 с $^1/_3$ по объему чистого сероуглерода и доводят смесь при —18° до кристаллизации. Во избежание оседания кристаллов на стенках сосуда смесь перемешивают, передвигая вверх и вниз перфорированную фарфоровую пластинку, прикрепленную толстой платиновой проволокой к стеклянной палочке с рукояткой, и одновременно пропуская через смесь двуокись углерода. По окончании кристаллизации выпавшие кристаллы хорошо отжимают, маточный раствор быстро переливают через боковую трубку и удаляют. Кристаллы промывают 15 *мл* петролейного эфира (т. кип. 40—60°), затем два раза небольшими количествами сероуглерода и после этого два раза 5 и 10 *мл* петролейного эфира. В заключение кристаллы расплавляют и расплав фильтруют через фильтр со стеклянной пластинкой в сосуд, наполненный сухой двуокисью углерода. Выход достигает 33%, считая на исходные вещества. Маточные растворы можно перерабатывать, а выделяемый при этом P_2O_3 снова перекристаллизовывать.

Удаление бесцветного фосфора действием на него света. P_2O_3 вводят в шарик *1* прибора, изображенного на рис. 174, и запаивают этот шарик в точке *2*. В шариках *1*, *3* и *4* создают вакуум и краны закрывают. Находящийся в шарике *1* P_2O_3 распределяют по всей его поверхности и подвергают действию света в течение нескольких часов. При этом наблюдается значительное покраснение вещества. Затем в шарике *1* создают вакуум и нагревают его до 40°, а шарик *3* при этом охлаждают. P_2O_3 отгоняют в шарик *3* и здесь, как было указано выше, опять подвергают действию света. Такой же обработке его подвергают в шарике *4*. Здесь уже должно

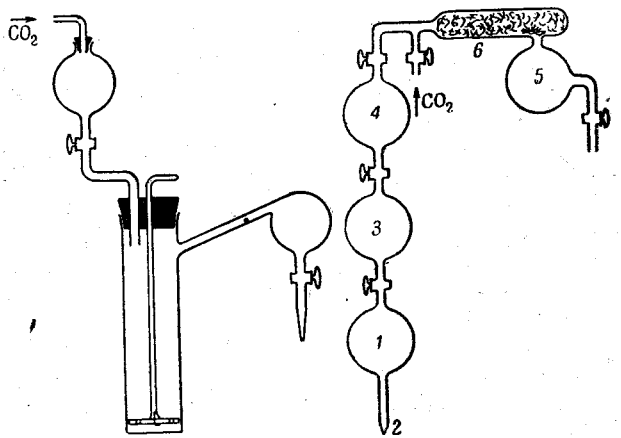


Рис. 173. Очистка трехокиси фосфора путем перекристаллизации.

Рис. 174. Очистка трехокиси фосфора действием света и возгонкой.

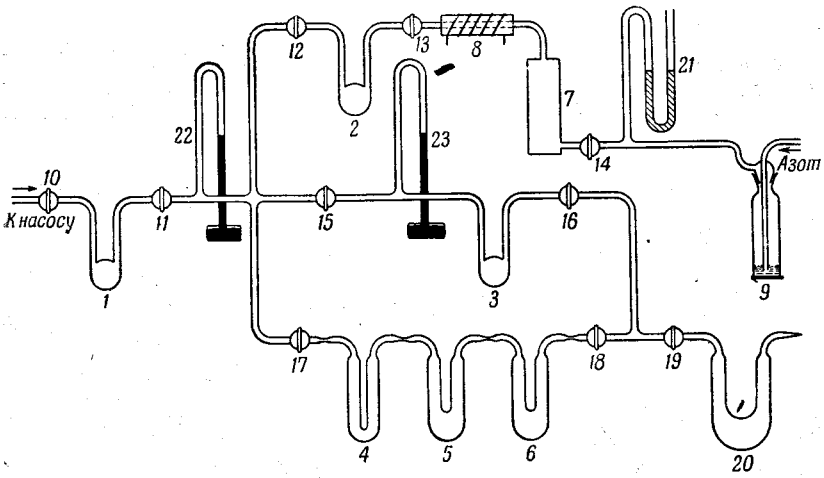
1, *3*—*5*—шарики для P_2O_3; *2*—место для запаивания; *6*—трубка с фосфорным ангидридом.

обнаруживаться лишь незначительное покраснение. Затем припаивают шарик *5* к трубке *6*, вводят в трубку *6* фосфорный ангидрид, создают в приборе вакуум и перегоняют P_2O_3 из шарика *4* в шарик *5*. После наполнения трубки *6* и шарика *5* сухой двуокисью углерода очищенный P_2O_3 можно по мере надобности извлекать из прибора.

Еще более тщательной очистки, по Круикшэнк-Миллер, можно достичь, подвергая продукт 12 раз действию света в приборе, соответствующем изображенному на рис. 174, а именно по два раза в каждом из 6 шаров (диаметром каждый 3—4 *см*); продукт несколько раз расплавляют и распределяют по всей поверхности шаров, каждый раз опять подвергая действию света в течение нескольких часов.

Удаление бесцветного фосфора перегонкой в вакууме. Емкость ловушек *1*—*4* установки, изображенной на рис. 175, по 20 *мл*, а ловушек *5* и *6*—по 80 *мл*. Осушительная колонка *7* высотой 30 *см* содержит фосфорный ангидрид. Наполь-

ненную медными стружками фарфоровую трубку *8* длиной 30 *см* и внутренним диаметром 2 *см* нагревают до 650°. Промывная склянка *9* содержит концентрированную серную кислоту. Каналы кранов *10—17* имеют диаметр 3 *мм*, а каналы кранов *18* и *19*—5 *мм*. Для создания вакуума пользуются кварцевым дифференциальным насосом. Ловушку *20*, в которой находится полученный P_2O_3 (см. стр. 265 и сл.), присоединяют к крану *19* при помощи резино-



Р и с. 175. Очистка трехокиси фосфора путем перегонки в вакууме.
1—6, 20—ловушки; *7*—осушительная колонка; *8*—нагреваемая фарфоровая трубка с медными стружками; *9*—промывная склянка; *10—19*—краны; *21—23*—манометры.

вой пробки, уплотненной коллодием. Двуокись углерода, находящуюся в ловушке *20*, перегоняют в охлаждаемую жидким воздухом ловушку *3*, после чего краны *15* и *16* закрывают. Затем P_2O_3 перегоняют из ловушки *20* в ловушки *6—4*, находящиеся под вакуумом. При этом в ловушке *20* поддерживают комнатную температуру, ловушку *6* охлаждают смесью льда с поваренной солью до —15°, ловушку *5*—смесью ацетона с сухим льдом до —80°, а ловушку *4*—жидким воздухом. Ловушку *1* также охлаждают жидким воздухом. Перегонку заканчивают, когда между кранами *18* и *19* уже не наблюдается образования кристаллов, плавящихся от теплоты руки. Краны *17* и *11* закрывают, а через краны *15* и *16* пропускают в установку сухой азот до тех пор, пока не установится давление, равное атмосферному. При этом ловушку *3* охлаждают жидким воздухом. Ловушку *20* отнимают и при необходимости заменяют новой ловушкой, содержащей фосфористый ангидрид, подлежащий очистке. Ловушки *5* и *6*, содержащие очищенный P_2O_3, запаивают в атмосфере азота или в вакууме. Для этих ловушек рекомендуется заранее предусматривать возможность применения разбиваемых клапанов, чтобы, если понадобится, можно было впаять их в установку с целью последующего использования P_2O_3 и затем открыть без доступа воздуха.

Другой метод получения. При взаимодействии PCl_3 с сульфитом тетраметиламмония в «сульфитосистеме» (т. е. в безводном жидком сернистом ангидриде при —40°), согласно Яндеру, Вендту и Гехту (Ber. dtsch. chem. Ges., 77, 689 (1944)], образуется непосредственно P_2O_3 в виде чисто белого осадка:

$$\underset{274,7}{2PCl_3}+\underset{685,1}{3[(CH_3)_4N]_2SO_3}=\underset{110,0}{P_2O_3}+\underset{192,2}{3SO_2}+\underset{657,6}{6[(CH_3)_4N]Cl}$$

При добавлении более значительного количества сульфита тетраметиламмония выделившийся P_2O_3 растворяется с образованием бесцветного раствора:

$$P_2O_3+[(CH_3)_4N]_2SO_3+SO_2=2[(CH_3)_4N][PO_2\cdot SO_2],$$

из которого он снова осаждается действием $SOCl_2$:

$$2[(CH_3)_4N][PO_2\cdot SO_2]+SOCl_2=P_2O_3+2[(CH_3)_4N]Cl+2SO_2.$$

Затем осадок P_2O_3 (который в отсутствие избытка сульфита тетраметиламмония выпадает в соответствии с количественными соотношениями первого из приведенных выше уравнений) тщательно и повторно экстрагируют при полном исключении доступа влаги из воздуха жидким сернистым ангидридом в особой установке (см. гл. I, стр. 67 и в разделе «Азот», стр. 233); затем его отсасывают и высушивают. В этом случае он не содержит таких примесей, как, например, хлориды, сульфиты, сульфаты или азотистые соединения.

Свойства. Белые моноклинные кристаллы, плавящиеся при 23,8°. Т. кип. 173,1° (в атмосфере азота). Очень ядовитое вещество. Растворяется в сероуглероде и бензоле. Величина молекулы в парообразном состоянии и в бензольном растворе соответствует формуле P_4O_6. При полном отсутствии примеси бесцветного фосфора фосфорный ангидрид не воспламеняется на воздухе и не светится в темноте. В этом случае он также является твердым веществом, не является непрозрачным и не похож на воск. При нагревании выше 210° происходит реакция диспропорционирования с образованием красного фосфора и P_2O_4. В холодной воде P_2O_3 очень медленно переходит в H_3PO_3. С горячей водой он вступает в бурную реакцию и разлагается; при этом образуется красный фосфор, фосфины и $H_3PO_4\cdot D^{21}$ 2,135.

Литература. Thorpe T. E., Tutton A. E., J. Chem. Soc. (London), 57, 545 (1890); Wolf. L., Schmager H., Ber. dtsch. chem. Ges., 62, 779 (1929); Cruickshank Miller Chr., J. Chem. Soc. (London), 1928, 1847; 1929, 1823.

ФОСФОРНЫЙ АНГИДРИД (ДИФОСФОРПЕНТОКСИД)

P_2O_5

Очистка продажного препарата. Имеющийся в продаже P_2O_5 всегда содержит низшие окислы фосфора, главным образом P_2O_3, а иногда также и бесцветный фосфор. При применении P_2O_5 в качестве высушивающего средства эти примеси во многих случаях оказывают вредное действие вследствие их восстановительных свойств. Для испытания на присутствие низших окислов фосфора P_2O_5 растворяют в воде. Этот раствор легко восстанавливает 10%-ный раствор $AgNO_3$ на холоду и раствор солей двухвалентной ртути при кипячении. При упаривании водного раствора и умеренном его нагревании в присутствии фосфора низших степеней окисления появляется явственный запах PH_3. Чтобы получить чистый P_2O_5, по Манлею, продажный продукт необходимо подвергнуть возгонке в быстром токе озонированного воздуха при 300° (см. также стр. 179).

Модификация фосфорного ангидрида. P_2O_5 образует две модификации, из которых раньше одна называлась кристаллической, а другая аморфной. В то время как «кристаллическая» модификация легко возгоняется при 250—350°, «аморфная» при этих температурах обладает давлением паров лишь в несколько миллиметров рт. ст., поскольку она, повидимому, является сильно полимеризованной. Летучая метастабильная модификация (S_1) кристаллизуется, согласно Деккеру и Мак-Джилеври, в ромбоэдрах с молекулярной решеткой (P_4O_{10}), а стабильная ромбическая модификация (S_2) характеризуется трехмерной атомной решеткой тетраэдров PO_4.

Для получения стабильной модификации кристаллы S_1, полученные при возгонке в токе сухого кислорода при температуре около 320°, помещают также в токе сухого кислорода в трубку длиной 23 *см* и диаметром 2 *см* из стекла супремакс и после создания в ней вакуума запаивают. После пятнадцатидневного нагревания трубки до 500—530° в горизонтальном положении ту ее часть, в которой выделились наилучшие кристаллы, нагревают в течение 2,5 час. при 350—400°; в это время другой конец трубки остается в условиях комнатной температуры.

Свойства. В то время как модификация S_1 отличается хрупкостью, модификация S_2 образует твердые кристаллы, которые лишь через несколько часов пребывания на воздухе становятся влажными и набухают, образуя в воде молочного вида гидрозоль, переходящий через 10 мин. в гель, сохраняющий определенную форму. Модификация S_2 имеет D^{15} 3,0, а модификация S_1—D 2,30 (вычислен по рентгенографическим данным).

Литература. Manley J. J., J. Chem. Soc. (London), **121**, 331 (1922); de Decker H. C. J., McGillavry C. H., Rec. trav. chim., **60**, 153, 413 (1941).

ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

H_3PO_4

Кристаллическая ортофосфорная кислота. Самую чистую кристаллическую H_3PO_4, по данным Симона и Шульце, получают упариванием 83%-ной фосфорной кислоты в высоком вакууме с последующей кристаллизацией.

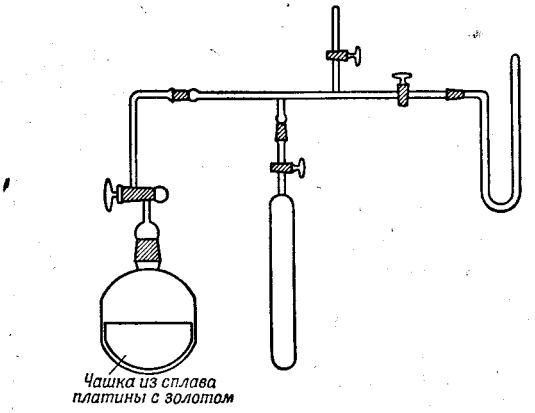
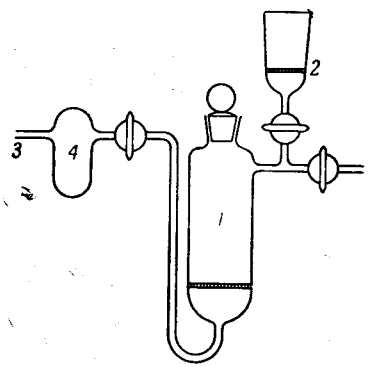


Рис. 176. Упаривание ортофосфорной кислоты в вакууме.

В чашке из сплава платины с золотом, вплавленной в стеклянную колбу (рис. 176), 83%-ную фосфорную кислоту концентрируют в течение около 1 недели при 80° и давлении 1 *мм* рт. ст. приблизительно до 99%-ной. Степень обезвоживания все время контролируют, взвешивая ловушку, охлажденную жидким воздухом. Полученную таким образом высококонцентрированную кислоту переносят в сосуд *1* (рис. 177) установки, предназначенной для кристаллизации. Этот сосуд снабжен пористой стеклянной пластинкой. Затем в этой установке создают разрежение. Сильно охлаждая нижнюю часть сосуда *1* смесью спирта с сухим льдом, сначала получают затравку для кристаллизации, а затем тотчас же подвешивают установку в термостат с температурой 38°. Температуру постепенно понижают до тех пор, пока затравка не начнет медленно обрастать кристаллами. При этом обычно поддерживают температуру не выше 35°.

В течение 2—3 суток большая часть кислоты выкристаллизовывается в виде рыхлого образования, состоящего из переплетения кристаллов. После этого через сосуд *2* с пористой стеклянной пластинкой, наполненной пемзой и фосфорным ангидридом, пропускают высушенный воздух и отсасывают через трубку *3* оставшуюся в жидком состоянии часть фосфорной кислоты, которая собирается в сосуде *4*.



Р и с. 177. Получение кристаллической ортофосфорной кислоты.

1, *2*—сосуды с пористой стеклянной пластинкой; *3*—трубка для отсасывания; *4*—сосуд для собирания маточного раствора.

Отделение кристаллов от жидкости очень облегчено своеобразной неспособностью кристаллов H_3PO_4 смачиваться остатком жидкости. После повторного эвакуирования газа из установки кристаллы расплавляют и процесс кристаллизации повторяют при температуре, на 0,5° более высокой.

Свойства. Остающиеся после второго отсасывания кристаллы не образуют с $ZnSO_4$ в уксуснокислом растворе осадка, соответствующего формуле $Zn_2P_2O_7$; они соответствуют содержанию 99,6—100,1% H_3PO_4. Т. пл. 41,5°; D^{18} 1,834.

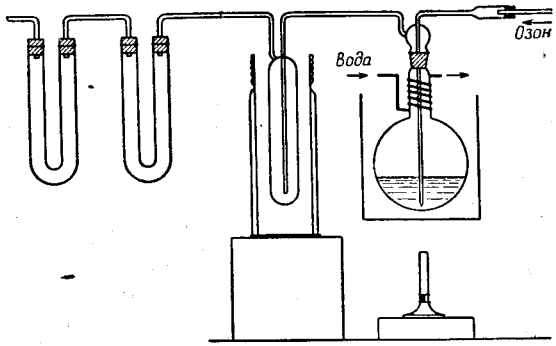
Литература. Simon A., Schulze G., Z. anorg. Chem., 242, 322 (1939).

ДЕЙТЕРООРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

D_3PO_4

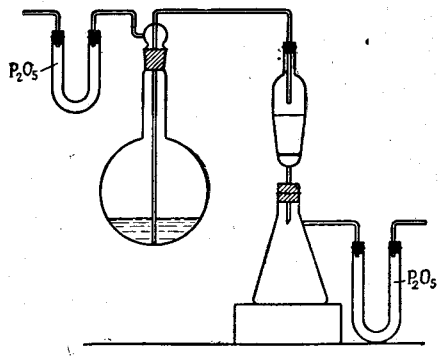
$$P_2O_5 + 3D_2O = 2D_3PO_4$$
$$141{,}95 \quad 60{,}12 \quad 202{,}07$$

Получение тяжелой фосфорной кислоты, по Симону и Шульце, осуществляют, приводя во взаимодействие высококонцентрированную D_2O с P_2O_5 (препаратом Мерка, «чистым для анализа») в газовой фазе под вакуумом в колбе, обязательно снабженной шлифом. Образующийся при этом приблизительно 53%-ный раствор D_3PO_4 кипятят для получения ортокислоты в течение $6^1/_2$ часа с обратным холодильником. Холодильник защищен трубкой с фосфорным ангидридом от проникновения влаги



Р и с. 178. Получение раствора дейтероортофосфорной кислоты.

из воздуха. Выделяющаяся D_2O задерживается и замораживается в ловушке, охлаждаемой смесью эфира с сухим льдом, включенной между холодильником и трубкой с фосфорным ангидридом.



Р и с. 179. Фильтрование раствора дейтероортофосфорной кислоты.

Затем холодильник заменяют насадкой, снабженной трубками для подведения и отвода газа (рис. 178), и через раствор кислоты в течение часа пропускают озон. Во время процесса озонирования колбу помещают в водяную баню, нагретую до 70°. Главную массу образовавшихся паров D_2O задерживают, охлаждая горло колбы при помощи змеевика. Незначительные количества паров, все же ускользающих при этом, конденсируют в охлажденной ловушке. Две трубки с фосфорным ангидридом, присоединенные в конце установки, предохраняют ее от проникновения влаги извне.

Очищенный таким образом 53%-ный раствор D_3PO_4 обезвоживают в приборе, изображенном на рис. 176 (стр. 270), при 45° до тех пор, пока его концентрация не достигнет 83%. Процесс обезвоживания контролируют, взвешивая ловушки. Дальнейшее концентрирование раствора путем выпаривания становится уже невозможным, так как при этом всегда образуется пирокислота. Концентрированный раствор D_3PO_4 отфильтровывают в установке, изображенной на рис. 179, через стеклянную пористую пластинку № 4.

Абсолютная чистота полученной таким образом кислоты подтверждается чисто желтым цветом осадка фосфата серебра, не обесцвечивающегося даже при кипячении.

Литература. Simon A., Schulze G., Z. anorg. Chem., **242**, 326 (1939).

МОНОНАТРИЙФОСФАТ (ДИГИДРОФОСФАТ НАТРИЯ)

$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$

Путем кристаллизации на холоду из содержащего спирт раствора можно, по данным Бинса и Киля, получить NaH_2PO_4 в виде дигидрата.

Самый чистый NaH_2PO_4 три раза перекристаллизовывают из дестиллированной воды, причем каждый раз добавляют одинаковый объем 95%-ного спирта и смесь охлаждают льдом. Наконец, жидкость отсасывают, кристаллы промывают по три раза абсолютным спиртом и абсолютным эфиром и оставляют на короткое время на воздухе для испарения эфира. Соль сохраняют в запаянных сосудах, иначе она теряет воду вследствие высокой упругости диссоциации.

Свойства. Мол. вес 156,03. Ромбические дисфеноидальные кристаллы. D 1,915. Начало плавления при 60°.

Литература. Beans H. T., Kiehl S. J., J. Am. Chem. Soc., **49**, 1878 (1927).

ТРЕТИЧНЫЙ ФОСФАТ КАЛИЯ (ТРИКАЛИЙФОСФАТ)

$K_3PO_4 \cdot 8H_2O$

Чистый K_3PO_4 нельзя получить путем перекристаллизации. Однако, как указывают Симон и Шульце, по предложенному Иенеке методу можно получить октогидрат в достаточно чистом виде.

300 *г* K_3PO_4 (препарата Мерка, чистого) растворяют в 180 *мл* воды. После 2—3-часового пропускания аммиака в этот раствор из него выпадает значительное количество октогидрата трикалийфосфата. Соль отсасывают, пропуская через нее хорошо высушенный воздух.

Свойства. Мол. вес 256,4. Образует плоские прямоугольные листочки, плавящиеся при 45,1°. Растворимость в воде: при 0° 43,7%, при 25° 50,8%, при 45,1° 59,7%.

Литература. Jänecke E., Z. phys. Chem., **127**, 75 (1927); Simon A., Schulze G., Z. anorg. Chem., **242**, 331 (1939).

ГИДРОКСИЛАПАТИТ

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

Гидроксилапатит в кристаллической форме образуется, согласно Ратье [I], при очень медленном осаждении из крайне разбавленных растворов:

$$\underset{164,10}{10Ca(NO_3)_2} + \underset{81,65}{6KH_2PO_4} + \underset{56,01}{14NaOH} = \underset{100,46}{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2} + \underset{60,67}{6KNO_3} + \underset{119,01}{14NaNO_3} + \underset{21,62}{12H_2O}$$

(числа уменьшены в 10 раз)

Хайек [II] получил хорошо образованные монокристаллы гидроксилапатита в виде игл длиной до 0,03 *мм* путем кипячения осадков фосфата кальция или $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ с самой чистой, не содержащей двуокиси углерода водой. I. 2 *л* воды нагревают в течение недели на электрической плитке до температуры около 95° с пополнением испаряющейся воды. Каждый день добавляют по 5 капель следующих растворов: а) 16,9 *г* $Ca(NO_3)_2$ в 1 *л* не содержащей двуокиси углерода воды, б) 5,84 *г* KH_2PO_4 (приготовленной, по Зеренсену, для изучения ферментов) в 1 *л* воды, также не содержащей двуокиси углерода. Добавляя несколько капель 0,1 н. раствора NaOH (не содержащего двуокиси углерода), в растворе поддерживают нейтральную реакцию по бромтимоловому синему; кроме того, в качестве затравки для кристаллизации добавляют небольшое количество гидроксилапатита, выпавшего из концентрированного раствора. Через 4 дня начинается выделение видимых невооруженным глазом кристаллов, которые в течение следующих 3 суток становятся несколько более крупными. Их отсасывают и промывают водой.

II. Продукт осаждения из растворов Na_3PO_4 и $Ca(NO_3)_2$, взятых в соответствующих эквивалентных соотношениях, или из $Ca(OH)_2$ и H_3PO_4 или $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ кипятят приблизи-

тельно 20 раз (по 1 часу каждый раз) со свежей чистейшей водой, не содержащей двуокиси углерода. Отношение веса данного вещества к весу воды не должно при этом превышать 1 : 30. При применении $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ при первых кипячениях рекомендуется пользоваться более значительными количествами воды (около 1 : 100).

Свойства. Гексагональные иглы и друзы. В воде продукт очень мало растворим.

Литература. I. Rathje W., Ber. dtsch. chem. Ges., **74**, 347 (1941).
II. Hayek E., Monatsh. Chem., 82, 959 (1951).

ПИРОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА
$H_4P_2O_7$

Кристаллическая пирофосфорная кислота. Партингтон и Уоллсом рекомендуют использовать открытую Гейтером реакцию

$$\underset{489,95}{5H_3PO_4} + \underset{153,34}{POCl_3} = \underset{533,94}{3H_4P_2O_7} + \underset{109,41}{3HCl}$$

для получения чистейшей $H_4P_2O_7$. H_3PO_4 и $POCl_3$ осторожно упаривают в платиновой чашке при 180° и кристаллизуют в эксикаторе, находящемся в охлаждающей смеси.

Свойства. Стекловидные кристаллы. Т. пл. около 65°.

Литература. Geuther A., J. prakt. Chem., (2) 8, 359 (1874); Partington J. R., Wallsom H. E., Chem. News, **136**, 97 (1928); C., **1928**, I, 1936.

НАТРИЙТРИГИДРОПИРОФОСФАТ И ТРИНАТРИЙГИДРОПИРОФОСФАТ
$NaH_3P_2O_7 \cdot H_2O$; $Na_3HP_2O_7 \cdot nH_2O$

Партингтон и Уоллсом подтверждают существование этих солей, из которых первая была открыта Зальцером, вторая—Жираном, и приводят указания относительно методов их получения.

Натрийтригидропирофосфат. Смесь 1 части динатрийдигидропирофосфата и 6—8 частей пирофосфорной кислоты нагревают в течение нескольких часов до 100°. Массу размазывают между двумя пористыми тарелками. Ее нельзя полностью очистить от примеси пирофосфорной кислоты.

Тринатрийгидропирофосфат. Растворы $Na_4P_2O_7$ и $Na_2H_2P_2O_7$ смешивают друг с другом и быстро упаривают. Из нагретого до кипения фильтрата выпадают кристаллы тетрагидрата. При медленном упаривании получается пентагидрат. Оба гидрата переходят при 100° в моногидрат.

Свойства. Сильно расплывается. При температуре 170—190° переходит в безводную соль; при 300° переходит в полиметафосфат.

Литература. Partington J. R., Wallsom H. E., Chem. News, **136**, 97 (1928). C., **1928** I, 1636; Salzer Th., Arch. Pharm., **232**, 395 (1894); Giran H., C. R., **134**, 1499 (1902).

МЕТАФОСФАТЫ
[МЕТАФОСФАТ НАТРИЯ $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$]

Открытый Флейтманом и Хеннебергом триметафосфат натрия проще всего получить, по Кнорре, нагревая смесь Na_2HPO_4 с NH_4NO_3:

$$\underset{358,21}{Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O} + \underset{80,05}{NH_4NO_3} = \underset{101,97}{NaPO_3} + \underset{85,01}{NaNO_3} + \underset{17,03}{NH_3} + \underset{234,26}{13H_2O}$$

Карбе и Яндер считают наиболее подходящей для этого синтеза температуру 310—320°.

Соль образуется также при выдерживании соли Грэма (см. стр. 274) при температуре 500°. I. Смесь 60 *г* Na_2HPO_4 с 17 *г* NH_4NO_3 нагревают в течение 6 час. до 310—320°. Масса, которая чрезвычайно сильно охлаждается при смешении ее составных частей, имеет после реакции вид белых мелких кристаллов. Продукт реакции растворяют в холодной воде, фильтруют и оставляют для кристаллизации [согласно Тамману, при выщелачивании образуется два слоя, из которых нижний содержит гексаметафосфат натрия (соль Грэма, см. стр. 274), а из верхнего слоя после его отделения можно получить кристаллический триметафосфат].

II. Гексаметафосфат натрия (соль Грэма) нагревают в течение 8—10 час. до 500°. В качестве показателя конечной точки реакции (обратимой) принимается отсутствие осадка при действии солей бария, серебра, свинца и других тяжелых металлов. Дальнейшая обработка осуществляется либо по указанному выше методу, либо путем осаждения раствора в 5—6 частях воды действием NaCl и последующего промывания осадка до отрицательной реакции промывных вод на ион хлора.

Свойства. Мол. вес 414,04. Триклинные призмы. D 2,476. Негигроскопичное вещество. Над серной кислотой и при 100° теряет кристаллизационную воду. При длительном хранении в условиях температуры несколько выше 20° теряет воду и, наконец, переходит в безводную соль. В 4,5 частях воды растворяется 1 часть соли; в спирте соль нерастворима. Для превращения в ортофосфат необходимо многократное

выпаривание с минеральными кислотами. Триметафосфат не образует осадков с солями бария, серебра или свинца. Полученная по описанному выше методу соль имеет, однако, слабую опалесценцию при действии нитрата серебра.

Литература. Fleitmann Th., Henneberg W., Liebigs Ann., 65, 304 (1848); v. Knorre G., Z. anorg. Chem., 24, 381 (1900); Karbe K., Jander G., Koll. Beih., 54, 35, 36 (1942).

ТЕТРАМЕТАФОСФАТ НАТРИЯ $Na_4P_4O_{12}\cdot 4H_2O$

Флейтман и Глятцель описали диметафосфат натрия, который, как установил Варшауэр, является тетраметафосфатом. После установления циклической структуры аниона тетраметафосфата химическими исследованиями Тило и Ретца и рентгенографическими исследованиями Андреса, Геринга и Фишера существование этого соединения можно считать полностью доказанным. Из описанных обеими группами исследователей методов получения $Na_4P_4O_{12}$ ниже приводится метод, разработанный Тило и Ретцом.

Сначала путем нагревания смеси CuO с H_3PO_4 получают $Cu_2P_4O_{12}$, которую действием Na_2S переводят в соль натрия:

$$Cu_2P_4O_{12} + 2Na_2S = Na_4P_4O_{12} + 2CuS.$$
$$(\cdot 9H_2O) \quad (\cdot 4H_2O)$$
$$442{,}98 \quad 480{,}48 \quad 479{,}97 \quad 191{,}22$$

Свежеосажденную CuO постепенно вносят небольшими порциями в 76,9%-ную H_3PO_4, взятую с избытком 5% против теоретически вычисленного количества. При этом образуется паста, которая окрашивается после стояния в течение ночи в чистый светлоголубой цвет. Массу нагревают для удаления свободной воды в фарфоровой чашке на горелке Бунзена сначала слабо, а потом в течение нескольких часов до температуры не выше 430°. Образовавшиеся мелкие кристаллы восемь раз промывают горячей водой, пока промывная вода не будет иметь нейтральной реакции.

72 *г* $Cu_2P_4O_{12}$ небольшими порциями добавляют при энергичном перемешивании к раствору 78 *г* $Na_2S\cdot 9H_2O$ в 750 *мл* воды. Отфильтрованный раствор упаривают до $^1/_3$ объема и осаждают спиртом или ацетоном. После перекристаллизации осадка получают чисто белые кристаллы. Выход 52 *г* (67% теоретического). Из маточного раствора можно выделить еще некоторое количество кристаллов.

Свойства. Мол. вес 479,98. Игольчатые кристаллы. При 100° над фосфорным ангидридом теряет кристаллизационную воду. Безводная соль при перекристаллизации из воды переходит в тетрагидрат.

Литература. Fleitmann Th., Pogg. Ann., 78, 233 (1849); Glatzel A., диссертация, Würzburg, 1880; Warschauer F., Z. anorg. Chem., 36, 137 (1903); Thilo E., Rätz R., ibid., 260, 255 (1949); Andress K. R., Gehring W., Fischer K., ibid., 260, 331 (1949).

СОЛЬ МАДРЕЛЛА. ПОЛИМЕТАФОСФАТ НАТРИЯ $(NaPO_3)_x$

Соль Мадрелла (как называют метафосфат натрия) получают, по Кнорре, нагревая выпаренный раствор $NaNO_3$ с фосфорной кислотой.

20 *г* $NaNO_3$ растворяют в 25 *мл* воды, добавляют 42 *мл* фосфорной кислоты (*D* 1,3) и выпаривают раствор на водяной бане. Затем остаток нагревают в течение 4 час. при 330°. Плав выщелачивают водой; при этом получается соль в виде практически нерастворимого белого порошка. Выход около 95%. Иногда по непонятным причинам этот синтез не удается.

Свойства. Мол. вес 101,98. Плохо растворяется в уксусной кислоте. На холоду легко растворяется в разбавленных серной и азотной кислотах, а в разбавленной соляной кислоте растворяется при нагревании; при этом происходит превращение соли в ортофосфат. Критические исследования Карбе и Яндера не позволили еще доказать, что эта соль действительно является мономерной. Однородность этой соли также можно еще поставить под сомнение. Тило и Плечке считают соль Мадрелла полифосфатом цепного строения. По Партриджу, Хиксу и Смису, она существует в двух модификациях, отличающихся, согласно Тило, различной длиной цепи.

Литература. Madrell R., Liebigs Ann., 61, 63 (1847); v. Knorre G., Z. anorg. Chem., 24, 397 (1900); Karbe K., Jander G., Koll. Beih., 54, 16 (1942); Thilo E., Plaetschke I., Z. anorg. Chem., 260, 297 (1949); Partridge E. P., Hicks V., Smith G. W., J. Am. Chem. Soc., 63, 454 (1941); Thilo E., Angew. Chem., 63, 508 (1951).

СОЛЬ ГРЭМА, ГЕКСАМЕТАФОСФАТ НАТРИЯ

Имеющийся в продаже так называемый гексаметафосфат натрия, который, по Грэму, получают в виде прозрачной стекловидной массы при нагревании NaH_2PO_4 с последующим быстрым охлаждением расплава, отнюдь не является, по данным Карбе и Яндера, простым, вполне определенным гексаметафосфатом. Все полученные таким путем препараты обладают скорее значительно более высокой степенью полимеризации. Эта степень зависит от температуры нагревания и при температуре около 1100° достигает максимума, а затем снова снижается, как это можно заключить из измерений веса аниона путем определения коэффициента диализа. Максимуму соответствует вес аниона 3460, что с известными оговорками говорит о наличии 44 групп PO_3 в анионе. Карбе и Яндер описывают следующую методику для достижения равномерного и воспроизводимого получения этой соли.

Определенную и всегда одинаковую навеску $NaH_2PO_4\cdot 2H_2O$ в платиновой чашке подвергают в течение приблизительно 2 час. обез-

воживанию при температуре несколько выше 200°, после чего вносят в нагретую до заранее выбранной температуры электрическую печь. При измерении времени в качестве начального момента принимают тот, когда снова устанавливается постоянная температура после ее первоначального снижения. Это требует приблизительно около получаса. После четырехчасового нагревания расплав извлекают из печи и возможно быстрее охлаждают, выливая его в большую железную чашку, наполненную сухим четыреххлористым углеродом. При этом температуру чашки снижают, окружая ее снаружи охлаждающей смесью. Для ускорения охлаждения перед выливанием расплава в четыреххлористый углерод вносят несколько кусков сухого льда; эти куски скоро покрываются слоем твердого четыреххлористого углерода. Плавление этого слоя, происходящее при вливании в четыреххлористый углерод горячей массы, и дальнейшее испарение твердой двуокиси углерода значительно повышают скорость охлаждения. После отфильтровывания стеклообразного продукта, обычно растрескивающегося самопроизвольно или при прикосновении к нему (в результате сильных внутренних напряжений), отгоняют в вакууме захваченные частицы четыреххлористого углерода. Полученный таким образом продукт, имеющий вид кусков стекла разной величины, тотчас же помещают в герметически закрывающийся сосуд.

Свойства. Чрезвычайно гигроскопичное вещество уже после кратковременного стояния на воздухе становится влажным и клейким. В воде, вообще говоря, растворяется лишь медленно, хорошо растворяется только в теплой воде в пределах 30—50°. По Бронникову, растворимость составляет при 20° 973,2 *г*, при 80° 1744 *г* в 1 *л*. Растворы этой соли образуют с солями магния, кальция, бария, свинца и серебра осадки, растворимые в избытке метафосфата вследствие образования комплексных соединений. При действии концентрированного раствора хлористого натрия или спирта растворы коагулируют, постепенно образуя густую маслянистую массу. Определенной точкой плавления не обладает; при осторожном нагревании вещество начинает переходить в жидкость уже при температуре немного выше 600°.

Литература. Graham Th., Pogg. Ann., **32**, 64 (1834); Karbe K., Jander G., Koll.-Beih., **54**, 80—91 (1942); Бронников А. Х., ЖПХ, **12**, 1287 (1939) (цитируется по Karbe и Jander).

МЕТАФОСФАТ НАТРИЯ КУРРОЛЯ

Для получения открытого Курролем метафосфата натрия, который, как и соль Мадрелла (см. стр. 274), нерастворим в воде, Хубер и Клумпнер предложили хороший метод, основанный на данных Паскаля.

Сначала получают затравочные кристаллы следующим путем. 85 *г* Na_2HPO_4 и 15 *г* $NH_4H_2PO_4$ нагревают при 800—900° до удаления всей воды и всего аммиака. После этого продукту дают несколько остыть и выдерживают его при температуре 650—550° в течение нескольких часов. При этом масса почти полностью затвердевает с образованием волокнистого продукта, несколько, однако, загрязненного, поскольку для его получения применяют избыток фосфорной кислоты. Волокнистую массу измельчают, промывают много раз водой и высушивают спиртом и эфиром.

По Паскалю, расплавленную соль Грэма охлаждают до 600°, высыпают на ее поверхность затравочные кристаллы и выдерживают еще в течение получаса при 550°. При этом она затвердевает с образованием совершенно чистого вещества.

Свойства. Метафосфат натрия Курроля имеет ясно выраженную волокнистую структуру. Продукт нельзя растереть в порошок в ступке; его можно измельчить только в мельнице. В чистой воде он набухает и через несколько дней образует с достаточным количеством воды мутный вязкий раствор. Подобного рода высоковязкие коллоидные системы метафосфат натрия Курроля образует также и с солями аммония, с сильно разбавленными растворами солей кальция или магния и с хлористым литием, но не с ионами калия. Метафосфат можно осадить раствором хлористого натрия, очень концентрированными растворами хлористого аммония и хлористого калия, а также спиртом. Т. пл. 630—650°. *D* 2,56—2,62. Предположение, что метафосфат обладает степенью полимеризации, равной 8, не подтверждается; весьма вероятно, что он состоит из гигантских молекул с группами PO_3, причем ион натрия способен к обратимому обмену. Тило считает соль Курроля кристаллической формой соли Грэма. Она встречается в двух формах *а* и *в*, из которых форма *а*, образующаяся из соли Грэма при ее выдерживании в условиях определенной температуры, переходит при стоянии, при обработке водой и при приложении механических напряжений в форму *в*. Обе формы различаются по своим рентгенограммам, а также по тому, что форма *а* переходит при выдерживании в интервале температур 420—440° количественно в соль Мадрелла, а форма *в* в интервале 390—600° количественно в триметафосфат.

Литература. Tammann G., J. prakt. Chem., (2) **45**, 467 (1892); Huber H., Klumpner K., Z. anorg. Chem., **251**, 213 (1943); Pascal P., C. R., **178**, 211, 1541 (1924); Thilo E., Angew. Chem., **63**, 511 (1951).

ПЕНТАНАТРИЙТРИФОСФАТ

$Na_5P_3O_{10}$

Пентанатрийтрифосфат образуется в результате реакции в твердой фазе, для чего расплав $NaPO_3$ и $Na_4P_2O_7$ после мгновенного охлаждения выдерживают в интервале температур

300—500° (Хубер):

$$\underset{101,97}{NaPO_3} + \underset{265,94}{Na_4P_2O_7} = \underset{367,91}{Na_5P_3O_{10}}.$$

Из водного раствора продукта реакции выкристаллизовывается гексагидрат (I).

Согласно Тило и Ретцу, эту соль можно легко получить в растворе с количественным выходом путем введения триметафосфата натрия (см. стр. 274) в реакцию с эквивалентным количеством щелочи по уравнению

$$\underset{305,91}{Na_3P_3O_9} + \underset{80,02}{2NaOH} = \underset{367,91}{Na_5P_3O_{10}} + \underset{18,02}{H_2O}.$$

I. 102 *г* $NaPO_3$ и 266 *г* $Na_4P_2O_7$ хорошо смешивают и сплавляют. Быстро охлажденную расплавленную смесь растирают в порошок, прессуют в таблетки по 2—3 *г* и выдерживают в течение 8 час. в интервале температур 500—525°.

10 *г* подвергшегося такой обработке реакционного продукта растворяют в воде. Из высушенного над серной кислотой раствора выкристаллизовывается неустойчивый октогидрат, который над фосфорным ангидридом переходит в гексагидрат, далее уже не изменяющийся. Гексагидрат может быть также осажден непосредственно из раствора спиртом.

II. 10 *г* метафосфата натрия обливают в фарфоровой чашке раствором 2,611 *г* NaOH в 60 *мл* воды и нагревают на кипящей водяной бане до тех пор, пока все вещество не перейдет в раствор. Через 2—3 мин. реакция заканчивается; ее конец можно установить по образованию чисто белого осадка при действии на раствор $AgNO_3$. Более длительное нагревание недопустимо, так как оно приводит к гидролизу трифосфата и образованию ортофосфата. Из раствора получают твердую соль путем осаждения ее спиртом или упаривания в вакууме над серной кислотой при температуре около 40°. Выход достигает 100% теоретически вычисленного.

Чистота соли определяется по образованию бесцветного осадка (легко растворимого в разбавленной азотной кислоте и разбавленном растворе аммиака) при действии на ее раствор $AgNO_3$. Буроватый цвет осадка свидетельствует о том, что реакция не дошла до конца; желтоватый цвет—о происшедшем гидролитическом расщеплении.

Свойства. $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$. Мол. вес 476,02; прямоугольные параллелепипеды. D 2,12. В процессе обезвоживания при 70° происходит разложение. В водном растворе при кипячении гидрат распадается на составные части. Безводное соединение плавится инконгруэнтно при 622° с образованием кристаллов $Na_4P_2O_7$ и жидкости, содержащей 49,5 вес. % $Na_4P_2O_7$.

Литература. Huber H., Angew. Chem., **50**, 323 (1937); Bonneman P., C. R., **204**, 433 (1937); Bonneman P., Bassiére M., ibid., **206**, 1379 (1938); Partridge E. P., Hicks V., Smith G. W., J. Am. Chem. Soc., **63**, 454 (1941); C., 1941 II, 589; Morey G. W., Ingerson E., Am. J. Sci., **242**, 1 (1944); C., 1945, I, 1225; Thilo E., Rätz R., Z. anorg. Chem., **258**, 33 (1949).

ФОСФОРИСТАЯ КИСЛОТА H_3PO_3

Фосфористую кислоту получают путем гидролиза PCl_3:

$$\underset{137,34}{PCl_3} + \underset{54,06}{3H_2O} = \underset{81,99}{H_3PO_3} + \underset{109,41}{3HCl}.$$

Чтобы умерить бурную реакцию, Милобедский и Фридман рекомендуют проводить реакцию с концентрированной соляной кислотой. При этом образуются два слоя, а поэтому всегда в реакцию вступает лишь часть PCl_3. Полученный раствор упаривают. Симон и Фегёр рекомендуют нагревать продажную кислоту (Acidum phosphorosum cryst. Мерка) в течение 12 час. при 80° и дать ей остыть над фосфорным ангидридом. Таким путем получается кристаллическая кислота с содержанием 99,3% H_3PO_3.

Свойства. Бесцветная кристаллическая масса; при стоянии на воздухе расплывается и в воде очень легко растворяется. Т. пл. 74°. При нагревании твердой кислоты происходит реакция диспропорционирования $4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$. D^{21} 1,65.

Литература. Milobedzki T., Friedmann M., Chemik Polski, **15**, 76 (1917); C., 1918 I, 933; Simon A., Fehér F., Z. anorg. Chem., **230**, 298 (1937).

ФОСФОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА H_3PO_2

Для получения свободной кристаллической фосфорноватистой кислоты разлагают $Ba(H_2PO_2)_2$ (см. стр. 278) эквивалентным количеством H_2SO_4 [Томсон, метод (I)]:

$$\underset{285,36}{Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O} + \underset{98,09}{H_2SO_4} = \underset{131,98}{2H_3PO_2} + \underset{233,43}{BaSO_4} + \underset{18,02}{H_2O}$$

Полученный раствор свободной кислоты упаривают и оставляют кристаллизоваться.

По Клементу, свободная кислота может быть без труда получена в очень чистом состоянии путем введения в реакцию NaH_2PO_2 с ионообменной смолой [вофатитом KS, метод (II)].

Правда, можно и непосредственно упаривать продажный раствор H_3PO_2 (концентрация около 50%; D1,274) по Симону и Фегéру (см. метод II).

I. 285 *г* $Ba(H_2PO_2)_2$ растворяют приблизительно в 5 *л* воды и разлагают 100 *г* концентрированной H_2SO_4, предварительно разбавленной 3—4-кратным по весу количеством воды. После хорошего перемешивания и однодневного выдерживания для полного отстаивания $BaSO_4$ жидкость сливают сифоном. Полученный раствор H_3PO_2, который (если были взяты надлежащие количества) может содержать лишь следы бария, сначала кипятят в фарфоровой чашке до тех пор, пока объем жидкости не сократится до $^1/_{10}$ первоначального. После этого раствор упаривают в платиновой чашке при помешивании термометром, пока температура не повысится до 105°. Шарик термометра должен быть полностью погружен в жидкость, но не должен касаться дна чашки. Поэтому не следует работать с количествами меньшими, чем указано выше, иначе концентрированная кислота будет занимать слишком малый объем. Чтобы теплота пламени равномерно распределялась по дну сосуда, платиновую чашку нагревают на проволочной сетке.

Когда температура по термометру достигнет 105°, жидкость в горячем виде фильтруют и бесцветный фильтрат концентрируют, не нагревая его до кипения, пока температура не достигнет 110°. Эту температуру выдерживают в течение $^1/_4$ часа и затем постепенно повышают ее до 130°, опять-таки стараясь избежать кипения. Кислота при этом течет совершенно спокойно, не выделяет пузырьков газа, не распространяет запаха PH_3, но несколько дымит, поскольку следы ее улетучиваются. Осторожным нагреванием можно повысить температуру жидкости даже до 138°, не вызвав разложения. После нагревания кислоты в течение примерно 10 мин. при 130° можно отнять пламя, охладить жидкость и отфильтровать в склянку со стеклянной притертой пробкой.

Затем стеклянный сосуд охлаждают до температуры на несколько градусов ниже нуля; если при этом не произойдет кристаллизации, внутреннюю поверхность дна сосуда трут стеклянной палочкой. Затем кислоту оставляют стоять.

II. В трубку (с шариковым расширением) внутренним диаметром около 25 *мм* и длиной около 25 *см*, снабженную спускным краном, помещают над тампоном из ваты приблизительно 70 *г* «вофатита KS» (завода Вольфен в Биттерфельде); трубку наполняют доверху водой. После набухания вофатита в течение нескольких часов открывают кран и отсасывают из шарика на слой вофатита такое количество 5 н. HCl, чтобы смола оказалась покрытой кислотой. Через 15 мин. кислоту выливают и вофатит промывают дестиллированной водой до получения стекающей жидкости, не содержащей кислоты. Затем дают стечь всей воде со слоя вофатита и наливают на этот слой раствор 15 *г* NaH_2PO_2 в 60 *мл* воды. При этом путем встряхивания удаляют пузырьки воздуха, содержащиеся в слое. Через 15 мин. раствору дают медленно стечь и промывают слой вофатита 50 *мл*, а затем еще 25 *мл* дестиллированной воды. Полученный после фильтрования раствор свободной фосфорноватистой кислоты сначала упаривают на водяной бане. Дальнейшее обезвоживание производят, по Симону и Фегéру, в высоком вакууме над фосфорным ангидридом до тех пор, пока последний в результате взаимодействия со следами улетучивающейся кислоты не начнет окрашиваться в красно-бурый цвет. Тогда раствор помещают в охлаждающую смесь для кристаллизации. Выделившиеся кристаллы освобождают от удерживаемого ими маточного раствора на охлажденных глиняных тарелках, расплавляют и снова оставляют кристаллизоваться путем вымораживания. Полученные кристаллы содержат около 98% кислоты.

После двукратного промывания слоя вофатита дестиллированной водой (каждый раз по 50 *мл*) смолу снова активируют обработкой 5 н. HCl; после отмывания водой до полного отсутствия реакции на кислоту смолу можно снова применить для получения свободной фосфорноватистой кислоты.

Для получения H_3PO_2 рекомендуется обработать, по меньшей мере, 60 *г* NaH_2PO_2 в четыре приема. Этот метод имеет то преимущество, что он сразу дает чистый раствор свободной кислоты, тогда как при методе I необходимо отфильтровывать кислоту от очень мелких кристаллов $BaSO_4$. Вследствие того, что упаривание производят в высоком вакууме, разложения H_3PO_2 не наблюдается и последняя, таким образом, не содержит даже следов H_3PO_3 и H_3PO_4.

Свойства. Безводная H_3PO_2 кристаллизуется в виде бесцветных листочков, которые очень легко растворяются в воде. Т. пл. 26,5°. При нагревании безводной кислоты до 130—140° происходит диспропорционирование с образованием PH_3 и H_3PO_3. Последняя далее распадается на PH_3 и H_3PO_4. D^{19} 1,493.

Литература. Thomsen J., Ber. dtsch. chem. Ges., **7**, 994 (1874); Klement R., Z. anorg. Chem., **260**, 267 (1949); Simon A., Fehér F., ibid., **230**, 298 (1937).

ГИПОФОСФИТ БАРИЯ
$Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$

Гипофосфит бария образуется наряду с PH_3 при взаимодействии бесцветного фосфора с $Ba(OH)_2$:

$$\underset{247,79}{8P} + 3\underset{946,62}{Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O} = \underset{856,08}{3Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O} + 2PH_3 + \underset{67,98}{15H_2O}$$

120 *г* кристаллического $Ba(OH)_2$ растворяют в 1200 *мл* воды и раствор нагревают в течение 4 час. в круглодонной колбе с 30 *г* бесцветного фосфора. Колба снабжена длинной стеклянной трубкой, доходящей до вытяжного канала, для отвода образующегося самовоспламеняющегося P_2H_4. После полного растворения фосфора в раствор пропускают CO_2 для осаждения избытка $Ba(OH)_2$. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. Раствор и промывные воды упаривают наполовину, еще раз отфильтровывают и снова упаривают до начала кристаллизации. После добавления некоторого количества спирта раствору дают остыть. Выделившиеся кристаллы отсасывают, а маточный раствор снова упаривают до кристаллизации. Выпавшие соли объединяют и перекристаллизовывают из горячей воды. Выход 40—60 *г*.

Свойства. Мол. вес безводного $Ba(H_2PO_2)_2$ 267,36; $Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$—285,37. Бесцветные табличатые призмы (моноклинной системы) с перламутровым блеском. Нерастворимы в спирте, легко растворимы в воде. В 100 *г* холодной воды растворяется 28,6 *г*, в 100 *г* кипящей воды—33,3 *г* соли. D^{17} 2,90.

Литература. Rose H., Pogg. Ann., **9**, 370 (1827).

ФОСФОРНОВАТАЯ КИСЛОТА
$H_4P_2O_6$

Свободная фосфорноватая кислота получается, по Зальцеру, в кристаллическом виде путем разложения гипофосфата свинца, полученного из динатрийдигидрогипофосфата (см. ниже) действием H_2S, и упариванием полученного раствора кислоты:

$$\underset{(\cdot 6H_2O)}{Na_2H_2P_2O_6} + 2\underset{(\cdot 3H_2O)}{Pb(CH_3CO_2)_2} = \underset{572,36}{Pb_2P_2O_6} + 2\underset{164,08}{Na(CH_3CO_2)} + \underset{120,10}{2CH_3CO_2H},$$

$$\underset{572,36}{Pb_2P_2O_6} + 2\underset{68,18}{H_2S} = \underset{161,98}{H_4P_2O_6} + \underset{478,54}{2PbS}$$

Водный раствор $Na_2H_2P_2O_6$ осаждают раствором ацетата свинца. Свежеполученный промытый водой белый осадок взвешивают в воде и в суспензию пропускают H_2S. Поскольку свинцовая соль очень быстро выпадает в осадок и поэтому не реагирует с H_2S, для ускорения реакции смесь необходимо сильно перемешивать. Полученную после фильтрования сильнокислую жидкость, пока она еще содержит много воды, можно упаривать путем кипячения, не вызывая разложения. Чтобы упарить ее до состояния сиропа, необходимо выпаривание производить в вакууме над хлористым кальцием. При охлаждении сиропообразной жидкости выделяется дигидрат фосфорноватой кислоты $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$.

Свойства. $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ (мол. вес 198,02) образует крупные ромбические пластинки, расплывающиеся на воздухе и весьма легко растворимые в воде. Т. пл. 70°. В вакууме над фосфорным ангидридом дигидрат переходит в течение часа в безводную соль, плавящуюся при 55°. Водный раствор кислоты устойчив; при кипячении с серной кислотой фосфорноватая кислота распадается на H_3PO_3 и H_3PO_4.

Литература. Salzer Th., Liebigs Ann., **187**, 322 (1877); 211, 1 (1882).

ДИНАТРИЙДИГИДРОГИПОФОСФАТ
$Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$

При медленном окислении бесцветного фосфора на влажном воздухе наряду с H_3PO_3 и H_3PO_4 образуется еще и $H_4P_2O_6$ в соответствии с уравнением $2P + 2O_2 + 2H_2O = H_4P_2O_6$.

Выделение этой кислоты можно осуществить по Зальцеру, путем ее превращения в $Na_2H_2P_2O_6$. Очень удачным оказался метод ее выделения путем добавки ацетата натрия, предложенный Драве. Методика Драве была еще усовершенствована Банза.

I. Метод Зальцера и Драве. В каждую из открытых с обеих сторон стеклянных трубок (рис. 180) вводят по палочке бесцветного фосфора; большое число таких трубочек помещают в воронку, вставленную в широкогорлую склянку с водой. Эту склянку покрывают стеклянным колоколом, поставленным на две стеклянные палочки, чтобы внешний воздух мог проникать под колокол. Все это должно быть помещено в прохладном месте, так как при слишком высокой температуре фосфор может расплавиться и воспламениться. В процессе окисления, продолжающемся целую неделю, смесь образовавшихся кислот стекает через воронку в склянку с водой. Из этой смеси $H_4P_2O_6$ можно выделить действием насыщенного раствора ацетата натрия в виде

кислой натриевой соли. Вместо воды можно взять 25%-ный раствор ацетата натрия, из которого кислая натриевая соль выделяется непосредственно в виде корок. Эти корки отсасывают и перекристаллизовывают из 5 частей кипящей воды.

II. Метод Драве и Банза. Палочки фосфора длиной 5—6 *см* протыкают под водой по длине толстой вязальной спицей. Это можно проделать без труда, если фосфор до этого недолго пролежал в воде с температурой около 40°. Затем через палочки фосфора продергивают нитки, у которых, чтобы палочки не могли соскочить, один конец завязан узлом. Свободные концы нитей продергивают наружу через отверстия фарфорового сосуда, имеющего слегка коническую форму, с дырчатым дном и отогнутым краем; с другой стороны эти нити пропускают через небольшие корковые пробки, так что они закрепляются последними в любом положении, но сохраняют свободу перемещения в обе стороны. Таким образом, в фарфоровом сосуде закрепляют 20 палочек фосфора; все остальные отверстия закрывают, оставив только 10—15 отверстий для доступа воздуха. Весь прибор устанавливается на цилиндрический стеклянный сосуд емкостью приблизительно 1 *л*, содержащий 25%-ный раствор ацетата натрия; таким образом палочки фосфора свешиваются в жидкость; нити вытягивают кверху через корковые пробки настолько, чтобы каждая палочка фосфора выступала над жидкостью на высоту около 1 *см*. После того как фосфор окислится до самой поверхности жидкости и дно сосуда покроется коркой соли, для новой зарядки аппаратуры фарфоровый сосуд с висящими на нем палочками фосфора необходимо переставить на другой стеклянный сосуд с 1 *л* раствора ацетата натрия и снова вытянуть нити через пробки настолько, чтобы каждая палочка выступала из жидкости на 1 *см*. Окисление протекает тем скорее, чем больше палочек подвергается окислению в единице объема, по всей вероятности, вследствие более сильного озонирования воздуха. Если установка находится в прохладном месте, самовоспламенение фосфора никогда не наблюдается. Выделившийся $Na_2H_2P_2O_6$ перекристаллизовывают, как указано в методе I. По Драве, в течение 4 суток при 10—15° окисляется приблизительно 170 *г* фосфора, из которых после такой перекристаллизации получается около 90 *г* $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$.



Рис. 180. Стеклянная трубка для помещения палочек фосфора при получении динатрийдигидрогипофосфата.

Другие методы получения. Помимо описанных, известны и другие методы получения гипофосфата. Корне [III] рекомендует окислять бесцветный фосфор при помощи $Cu(NO_3)_2$.

Этот метод был усовершенствован Розенгеймом и Пинскером. Однако и после усовершенствования он имеет тот недостаток, что требует непрерывного наблюдения, иначе легко может произойти воспламенение фосфора в результате слишком бурно протекающей реакции. Кроме того, выход натриевой соли составляет в лучшем случае 10%. Равным образом и при реакции красного фосфора с NaClO по Шпетеру [IV], видоизмененной Пробстом, фосфор легко воспламеняется и дает также лишь весьма ограниченные выходы. Очень целесообразным методом является, однако, окисление красного фосфора действием H_2O_2 в щелочном растворе по Фогелю, которое более подробно описано на стр. 280.

Свойства. $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$. Мол. вес 314,07. Образует табличатые моноклинные кристаллы, которые при обыкновенной температуре устойчивы на воздухе, а при небольшом нагревании теряют кристаллизационную воду. Обезвоженная при 100° соль плавится при 250° и разлагается при красном калении с образованием горячего фосфина. D 1,849.

Литература. I. Salzer Th., Liebigs Ann., **187**, 322 (1877); **211**, 1 (1882); Drawe P., Ber. dtsch. chem. Ges., **21**, 3401 (1888).

II. Bansa C., Z. anorg. Chem., **6**, 132 (1894).

III. Corne J., J. Pharm. Chim. (5) **6**, 123 (1882); Rosenheim A., Pinsker J., Ber. dtsch. chem. Ges., **43**, 2005 (1910).

IV. Speter M., Sec. trav. chim., **46**, 588 (1927); Chem. Ztg., **54**, 599 (1930); Probst J., Z. anorg. Chem., **179**, 155 (1929).

ТЕТРАНАТРИЙГИПОФОСФАТ

$Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$

Нейтрализацией раствора $Na_2H_2P_2O_6$ карбонатом натрия получают, по Зальцеру, тетранатрийгипофосфат:

$$\underset{314,08}{Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O} + \underset{106,00}{Na_2CO_3} + \underset{54,06}{3H_2O} = \underset{430,14}{Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O} + \underset{44,01}{CO_2}.$$

К раствору $Na_2H_2P_2O_6$ в 50 частях воды приливают избыток концентрированного раствора Na_2CO_3. Нейтральная соль выпадает в виде небольших кристаллов, напоминающих снежные хлопья. При обработке горячего концентрированного раствора динатрийгипофосфата раствором Na_2CO_3 вся жидкость при охлаждении затвердевает с образованием игл тетранатрийгипофосфата, имеющих шелковистый блеск.

Свойства. Блестящие кристаллические иглы, которые нельзя без изменения перекристаллизовать из воды. Водный раствор имеет щелочную реакцию по фенолфталеину. D 1,823.

Литература. Salzer Th., Liebigs Ann., **194**, 29 (1878).

ДИГИДРОГИПОФОСФАТ БАРИЯ

$BaH_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$

Соль $BaH_2P_2O_6$ можно получить [I], осаждая ее из раствора $Na_2H_2P_2O_6$ раствором $BaCl_2$ (по Бенза); можно также гипофосфат, полученный, по Фогелю [II], окислением красного фосфора в щелочном растворе перекисью водорода, осадить хлористым барием из уксуснокислого раствора:

$$\underset{(\cdot 6H_2O)}{Na_2H_2P_2O_6} + \underset{(\cdot 2H_2O)}{BaCl_2} = \underset{(\cdot 2H_2O)}{BaH_2P_2O_6} + 2NaCl$$
$$314{,}08 \qquad 244{,}31 \qquad 333{,}36 \qquad 116{,}92$$

I. 144 *г* $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ (см. стр. 278) растворяют при нагревании в 6 *л* воды и добавляют 36 *мл* соляной кислоты (D 1,124). К раствору при помешивании приливают горячий раствор 108 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 720 *мл* воды. Через несколько секунд выпадает кристаллическая бариевая соль. Через 24 часа ее отсасывают и промывают водой.

II. 5,1 *г* красного фосфора встряхивают с раствором 9 *г* NaOH в небольшом количестве воды и 100 *мл* 3%-ной H_2O_2 до тех пор, пока смесь не будет больше давать реакции на H_2O_2. Смесь отфильтровывают от непрореагировавшего красного фосфора, фильтрат сильно подкисляют уксусной кислотой и горячий раствор осаждают раствором хлористого бария. Осадок промывают разбавленной уксусной кислотой и высушивают при 100°. При этом получают 4,1 *г* бариевой соли, т. е. выход составляет 81%, считая на вступивший в реакцию фосфор.

Свойства. Прозрачные очень твердые игольчатые кристаллы, принадлежащие к моноклинной системе. В воде почти нерастворимы. Лишь при 140° они теряют кристаллизационную воду.

Литература. I. Bansa C., Z. anorg. Chem., **6**, 132 (1894).

II. Vogel F., Angew. Chem., **42**, 263 (1929).

ПЕРОКСИДИФОСФАТ КАЛИЯ

$K_4P_2O_8$

Пероксидифосфат калия получают, по Фихтеру с сотрудниками, путем анодного окисления KH_2PO_4 в присутствии фторида и хромата в результате распада первоначально образовавшейся мононадфосфорной кислоты:

$$3H_3PO_5 = H_4P_2O_8 + H_3PO_4 + H_2O + O_2$$

302,2 *г* KH_2PO_4, 198 *г* KOH, 120 *г* KF и 0,355 *г* K_2CrO_4 растворяют в 1 *л* воды; 215 *мл* этого раствора подвергают электролизу в большой платиновой чашке, играющей роль анода, с изогнутой быстро вращающейся платиновой проволокой в качестве катода. Плотность тока на аноде должна составлять 0,02—0,03 *а/см²*. В электролите путем внешнего охлаждения поддерживают температуру ниже 14°. Через 3 часа ток выключают и оставляют смесь на ночь при комнатной температуре. При этом образовавшаяся соль кислоты H_3PO_5 разлагается с выделением кислорода, регенерацией ортофосфата и одновременным образованием некоторого количества $K_4P_2O_8$ (см. приведенное выше уравнение). Уже образовавшаяся соль $K_4P_2O_8$ не разлагается. После второго электролиза, проводимого в течение 2 час., смесь снова оставляют стоять на ночь. Наконец, электролиз производят третий раз в течение 1 часа и снова оставляют смесь стоять на ночь.

Раствор упаривают на водяной бане при помешивании, пропуская одновременно ток воздуха над поверхностью раствора, чтобы его температура не поднималась выше 80°. Путем трехкратной перекристаллизации получают 96,4—99,8%-ный $K_4P_2O_8$. Выход по току около 80%.

Свойства. Мол. вес 346,34. При взаимодействии с KJ очень медленно выделяет свободный иод.

Литература. Fichter F., Rins y Miró A., Helv. chim. Acta, **2**, 3 (1919); Fichter F., Gutzwiller E., ibid., **11**, 323 (1928).

ТЕТРАФОСФОРТРИСУЛЬФИД

P_4S_3

Тетрафосфортрисульфид синтезируют, по Штоку, путем сплавления красного фосфора с серой [I] и тщательной очистки сырого продукта перекристаллизацией его сначала из сероуглерода, а затем из бензола. Другой метод синтеза P_4S_3 по герм. пат. 309618 (Фрари) проводят в высокоплавком инертном растворителе с применением бесцветного фосфора [II]:

$$4P + 3S = P_4S_3$$
$$123{,}90 \quad 96{,}2 \quad 220{,}10$$

I. Метод Штока. Исходные материалы и растворители перед применением должны быть тщательно очищены. Кристаллическую серу наивысшей чистоты растирают в тонкий

порошок и высушивают при 100°. Красный фосфор очищают так, как указано на стр. 256. Сероуглерод в течение 24 час. встряхивают с $CaCl_2$ и ртутью, перегоняют и хранят в склянках из коричневого стекла над фосфорным ангидридом. Бензол перегоняют и также хранят над фосфорным ангидридом.

155 *г* красного фосфора очень тщательно смешивают с 96 *г* серы и проводят реакцию с порциями по 40—50 *г* смеси в широкой открытой пробирке при пропускании сухого углекислого газа над смесью. Под пробирку рекомендуется подставить наполненную песком чашку, так как в случае растрескивания пробирки расплав тотчас же воспламеняется. Пробирку предварительно слабо прогревают по всей ее длине приблизительно до 100° и затем нагревают в одном месте у верхней границы насыпанного вещества малым пламенем до начала реакции. Когда реакция распространится по всей массе плавящейся при этом смеси, последнюю вновь нагревают до начала перегонки и затем дают ей остыть в токе двуокиси углерода. Расплав измельчают и экстрагируют теплым сероуглеродом (200 *г* на 100 *г* вещества). После отгонки растворителя получается почти теоретическое количество сырого сульфида, плавящегося в пределах 130—150°.

Для очистки растертый в порошок продукт в круглодонной литровой колбе порциями по 100 *г* обливают (также порциями по 200 *мл*) горячей водой и пропускают через смесь в течение часа сильную струю водяного пара, чтобы масса все время подвергалась сильному перемешиванию. После охлаждения находящуюся над сульфидом жидкость декантируют, по возможности, до конца и экстрагируют P_4S_3 в делительной воронке, для чего берут приблизительно 150 *г* сероуглерода на каждые 100 *г* сырого сульфида. Раствор, легко отделяющийся от водного слоя и от нерастворившихся примесей, встряхивают в течение 12 час. с фосфорным ангидридом и упаривают сначала на паровой бане до появления кристаллов, а затем досуха в вакууме, создаваемом водоструйным насосом. Нельзя высушивать сульфид на паровой бане, так как при высокой температуре он частично подвергается разложению. Из 100 *г* сырого продукта получается 98 *г* препарата, плавящегося между 169 и 171,5° и содержащего еще некоторое количество сероуглерода. От последнего сульфид можно освободить путем перекристаллизации из бензола, проводимой следующим образом. К горлу (имеющему диаметр 5 *см*) круглодонной колбы емкостью 750 *мл* присоединяют на шлифе обратный холодильник. К нижнему концу этого холодильника на проволоке подвешивают экстракционную гильзу. Эта гильза состоит из стеклянной трубки длиной 10 *см* и диаметром 4 *см*, которая немного сужена на нижнем конце, на верхнем же снабжена несколькими крючочками. Нижнее отверстие затягивают уплотненной фильтровальной бумагой. В гильзу помещают около 80—100 *г* вещества, подлежащего перекристаллизации. В круглодонной колбе подвергают сильному кипячению 300 *мл* бензола. В течение приблизительно 6 час. из гильзы извлекается около 100 *г* P_4S_3. Выделяющиеся из бензольного раствора однородные небольшие кристаллы осторожно отсасывают на пористой стеклянной пластинке. При этом нельзя допускать слишком сильного охлаждения кристаллов во избежание поглощения влаги из воздуха. Последние следы растворителя удаляют пропусканием тока сухого водорода. Эту операцию удобнее всего осуществлять в вертикальной не слишком широкой стеклянной трубке и продолжать ее до тех пор, пока водород не утратит запах бензола. Упариванием бензольного раствора можно получить еще некоторое количество менее чистого препарата (в количестве 5—7% сырого продукта). Выход чистого P_4S_3 достигает приблизительно 92% сырого продукта.

II. Метод герм. пат. 309618. В малогорючем α-хлорнафталине растворяют бесцветный фосфор и вводят в раствор стехиометрическое количество серы. Растворитель играет роль разбавителя, снижающего скорость реакции и способствующего кристаллизации сульфида. По окончании реакции раствор охлаждают при перемешивании. Большая часть P_4S_3 выпадает в виде мелкого порошка.

Свойства. Желтовато-зеленые, длинные и устойчивые на воздухе ромбические иглы. Т. пл. 172,5°; т. кип. 407°. В отсутствие кислорода и влаги P_4S_3 устойчив еще при температуре выше 700°. Водой при высокой температуре разлагается с выделением H_2S. Растворим в бензоле и сероуглероде. Эти растворы почти немедленно мутнеют на воздухе и постепенно выделяют желтовато-белый объемистый осадок. D_4^{20} 2,03.

Литература. I. Stock A., Ber. dtsch. chem. Ges., **43**, 150 (1910).

II. Frary F. C., герм. пат. 309618, Klasse 12 i, 2.12.1918; C., **1919**, II, 55.

[ТЕТРАФОСФОРПЕНТАСУЛЬФИД]

P_4S_5

Тетрафосфорпентасульфид можно получить, по Булушу, путем облучения растворенных в сероуглероде P_4S_3 и серы с добавкой неболь-

шого количества иода в качестве катализатора. Пригодность этого метода была подтверждена Трэдвеллом и Били.

$$P_4S_3 + 2S = P_4S_5$$
$$220{,}10 \quad 64{,}14 \quad 284{,}24$$

22 *г* P_4S_3 и 7 *г* серы растворяют в 200 *мл* сероуглерода и добавляют к раствору 0,2 *г* иода. Смесь подвергают действию света в течение 1—2 дней (по Трэдвеллу и Били, в течение 3 дней при комнатной температуре рассеянным дневным светом). Выделившиеся из раствора кристаллы промывают сероуглеродом, высушивают, растирают в порошок, снова промывают и высушивают на воздухе. Упорно удерживающийся в кристаллах растворитель можно удалить путем расплавления кристаллов. Выход 23 *г*.

Свойства. Желтые, как сера, кристаллы, плавящиеся при 170—220° (при медленном нагревании). D^{25} 2,17.

Литература. Boulouch R., C. R., 138, 363 (1904); Treadwell W. D., Beeli Ch., Helv. chim. Acta, 18, 1161 (1935).

ТЕТРАФОСФОРГЕПТАСУЛЬФИД

P_4S_7

Тетрафосфоргептасульфид получают синтетически по методу, аналогичному методу получения P_4S_3, по Штоку (стр. 280):

$$4P + 7S = P_4S_7$$
$$123{,}90 \quad 224{,}46 \quad 348{,}36$$

Исходные материалы и растворители должны быть очищены согласно указаниям, приведенным на стр. 280 и сл.

100 *г* красного фосфора тщательно растирают с 173 *г* серы. Эту смесь порциями по 40—50 *г* подогревают для введения составных частей в реакцию. Продукт реакции нагревают в течение некоторого времени до начала интенсивной перегонки. Охлажденный продукт измельчают в тонкий порошок и перекристаллизовывают из сероуглерода в описанном на стр. 281 экстракционном аппарате. В экстракционную гильзу помещают 40—50 *г* сырого сульфида, а в колбу наливают приблизительно 300 *мл* сероуглерода, который нагревают до сильного кипения. Вследствие малой растворимости P_4S_7, экстрагирование требует затраты около 48 час. Выпадающий в виде блестящих кристалликов сульфид перекристаллизовывают еще раз таким же образом, как указано выше. Кристаллы отсасывают, причем нужно принять меры, чтобы вещество не подверглось чрезмерному охлаждению и не поглотило влагу из внешнего воздуха. Затем его высушивают в токе водорода при 100°.

Свойства. Почти бесцветные, слабожелтоватые призмы. Т. пл. 310°; т. кип. 523° при 760 *мм* рт. ст. Наилучшим растворителем является сероуглерод: 1 часть P_4S_7 при 17° растворяется в 3500 частях, а при 0°—в 20 000 частях сероуглерода. Весьма ограниченная растворимость в этом растворителе отличает P_4S_7 от других сульфидов фосфора. Сульфид разлагается холодной водой медленно, а горячей—быстро с образованием H_2S. D^{17} 2,19.

Литература. Stock A., Ber. dtsch. chem. Ges., 43, 414 (1910).

ДИФОСФОРПЕНТАСУЛЬФИД

P_2S_5

Получение дифосфорпентасульфида, по Штоку и Гершковичи, осуществляется синтетически по тому же методу, который был описан для получения P_4S_3 на стр. 280. Необходимые реактивы должны быть очищены по методу, описанному там же.

$$2P + 5S = P_2S_5$$
$$61{,}95 \quad 160{,}33 \quad 222{,}28$$

100 *г* красного фосфора тщательно смешивают с 260 *г* серы (2 атома фосфора на 5 атомов серы с 1%-ным избытком серы). Смесь вводят в реакцию по частям и нагревают до перегонки. Охлажденный продукт дробят и куски вносят в пробирки из иенского стекла. В последних водоструйным насосом создают вакуум, после чего их запаивают и, засыпав со всех сторон песком, нагревают в завинчивающихся железных трубках в течение нескольких часов приблизительно при 700°. Стеклянные пробирки после охлаждения разбивают, их содержимое измельчают в порошок и перекристаллизовывают в экстракционном аппарате из кипящего сероуглерода (около 300 *мл* на 50 *г* сульфида). Выпавший сульфид перекристаллизовывают таким же образом еще два раза и кристаллы высушивают при 100° в токе водорода. Если не проводить нагревания сырого продукта под повышенным давлением, то чистый продукт можно получить лишь путем многократной перекристаллизации. Выход 60%.

Свойства. Светложелтые, почти бесцветные кристаллы. Т. пл. 276°; т. кип. 514°. В кипящем сероуглероде препарат мало растворим (приблизительно 1 : 200). На влажном воздухе или при взаимодействии с водой легко разлагается с образованием H_3PO_4 и H_2S. В едком натре растворяется с выделением тепла и образованием желтых тиофосфатов натрия. Кислородсодержащие органические соединения переводятся им в соединения, содержащие серу. D_4^{20} 2,03.

Литература. Stock A., Herscovici B., Ber. dtsch. chem. Ges., 43, 1223 (1910).

МОНОТИОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

H_3PO_3S

Тиопроизводные ортофосфорной кислоты, а именно тетратиофосфорная, тритиофосфорная, дитиофосфорная и монотиофосфорная кислоты, неустойчивы в водной среде и переходят в результате гидролиза в H_2S и H_3PO_4:

$$H_3PO_xS_y + nH_2O = H_3PO_{x+n}S_{y-n} + nH_2S.$$

Однако из названных четырех кислот монотиофосфорная кислота отличается еще такой устойчивостью, что Клементу удалось получить 83%-ный раствор ее путем введения в реакцию дитиофосфата бария с вычисленным количеством H_2SO_4 и последующего гидролиза дитиофосфорной кислоты до монотиофосфорной:

$$Ba_3(PO_2S_2)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_2S_2 + 3BaSO_4,$$
$$(\cdot 8H_2O)$$
$$810{,}46 \qquad 294{,}27 \qquad 260{,}28 \qquad 700{,}29$$
$$H_3PO_2S_2 + H_2O = H_3PO_3S + H_2S$$
$$130{,}12 \quad 18{,}02 \quad 114{,}06 \quad 34{,}09$$

В 50 *мл* воды, насыщенной при 0° сероводородом, вносят 68,5 *г* дитиофосфата бария (см. стр. 284) и при интенсивном охлаждении льдом и энергичном помешивании быстро приливают к смеси ровно такое количество 1 н. H_2SO_4, которое требуется в соответствии с анализом примененной бариевой соли для осаждения всего бария (около 500 *мл*). Выделившийся $BaSO_4$ быстро отделяют путем центрифугирования, и раствор при непрерывном охлаждении льдом в вакууме освобождают от сероводорода. Для гидролитического превращения $H_3PO_2S_2$ в H_3PO_3S раствор оставляют в течение 12 час. на льду. После этого удаляют в вакууме вновь образованный при гидролизе сероводород. Для концентрирования раствора, содержащего около 3,5% кислоты, его упаривают в высоком вакууме в установке на шлифах. В круглодонной колбе, содержащей кислоту, непрерывно поддерживают температуру 0°. Отогнанную воду, содержащую лишь следы сероводорода, улавливают в приемнике, охлаждаемом смесью эфира с сухим льдом. Остается около 16 *г* маслянистой жидкости, содержащей приблизительно 84% H_3PO_3S.

Свойства. Концентрированная кислота при хранении в холодильнике при температуре около—2° без доступа воздуха остается прозрачной. При доступе воздуха происходит помутнение из-за выпадения серы, которая образуется вследствие окисления сероводорода, выделяющегося при постепенном гидролизе монотиофосфорной кислоты. При нагревании концентрированной кислоты до 50° происходит интенсивное выделение H_2S. При температуре —60° кислота затвердевает с образованием стекловидной массы.

Литература. Klement R., Z. anorg. Chem., 253, 242 (1947).

МОНОТИОФОСФАТ НАТРИЯ

$Na_3PO_3S \cdot 12H_2O$

Получение монотиофосфата натрия можно осуществить различными методами. Самый старый метод описан впервые еще Вюрцем [I] и основан на гидролизе $PSCl_3$ действием NaOH.

Этот метод дает очень хороший выход. В другом методе, рекомендуемом Кубиршки [II], исходным веществом является P_2S_5, который при действии едкого натра образует смесь различных тиофосфатов натрия. После выделения их превращают нагреванием до 90° в водном растворе в монотиофосфат натрия, который выпадает из раствора (см. выше первое уравнение для монотиофосфорной кислоты). Очень изящный метод, дающий хороший выход, предложили Цинтль и Бертрам [III]. Этот метод основан на присоединении безводного сульфида натрия к метафосфату натрия при температуре 500—750°.

I. МЕТОД ВЮРЦА

$$PSCl_3 + 6NaOH = Na_3PO_3S + 3NaCl + 3H_2O$$
$$169{,}41 \quad 240{,}06 \quad 180{,}03 \quad 175{,}38 \quad 54{,}06$$

70 *г* $PSCl_3$ нагревают с раствором 120 *г* NaOH в 400 *мл* воды с обратным холодильником до тех пор, пока весь $PSCl_3$ не перейдет в раствор. После некоторого охлаждения к раствору приливают 100 *мл* спирта. Смесь после этого окончательно охлаждают льдом. Полученную в количестве около 125 *г* сырую соль растворяют при температуре, не превышающей 50° в 90 *мл* воды, и раствор после фильтрования постепенно охлаждают под конец на льду. Таким путем получают 100 *г* соли чистой для анализа.

II. МЕТОД КУБИРШКИ

В раствор 100 *г* NaOH в 500 *мл* воды вносят по частям 100 *г* P_2S_5 (технического). Температура смеси не должна превышать 50°. Желтый раствор после фильтрования обрабатывают 200 *мл* спирта и охлаждают на льду. Через несколько часов выделившийся осадок отсасывают, промывают сначала 50%-ным, затем чистым спиртом и высушивают на воздухе. Сырой осадок, выпадающий в количестве около 220 *г*, растворяют в 700 *мл* воды. Раствор нагревают приблизительно при 70° до тех пор, пока

не начнется энергичное выделение сероводорода. Затем его тотчас же охлаждают приблизительно до 60° и выдерживают при этой температуре в продолжение около 10 мин. Выделяются значительные количества сероводорода. Затем, после приливания еще 200 *мл* спирта, сосуд быстро охлаждают льдом. Сырой Na_3PO_3S перекристаллизовывают, как это описано в методе I. Довольно трудно точно определить конец гидролиза различных тиофосфатов, образующихся на первой стадии, до монотиофосфата без доведения гидролиза до образования ортофосфата. Поэтому иногда однократной перекристаллизацией для получения чистой для анализа соли бывает недостаточно. По той же причине выход может колебаться.

III. МЕТОД, РЕКОМЕНДУЕМЫЙ ЦИНТЛЕМ И БЕРТРАМОМ

$$NaPO_3 + Na_2S = Na_3PO_3S$$
101,97 78,07 180,03

Смесь из $NaPO_3$ и тщательно обезвоженного Na_2S, взятых в количественных соотношениях, удовлетворяющих приведенному выше уравнению, сплавляют в угольных тиглях в токе азота или водорода или в вакууме при 500—750°. Продукт, окрашенный в цвет от серого до желтого, содержит до 85% безводного Na_3PO_3S. При растворении расплава в воде и его кристаллизации получается нормальный додекагидрат.

Свойства. Тонкие шестиугольные листочки. Легко выветриваются на воздухе; в горячей воде растворяются очень легко: водный раствор имеет сильно щелочную реакцию. Т. пл. 60°.

Литература. I. Wurtz M. A., Ann. Chim. Phys., (3) 20, 473 (1847).
II. Kubierschky C., J. prakt. Chem., (2) 31, 93 (1885).
III. Zintl E., Bertram A., Z. anorg. Chem., 245, 16 (1940).

ДИТИОФОСФАТ НАТРИЯ

$Na_3PO_2S_2 \cdot 11H_2O$

Дитиофосфат натрия получают, по Кубиршки, методом, аналогичным методу получения монотиофосфата натрия, а именно взаимодействием P_2S_5 с едким натром и последующим гидролизом образовавшихся одновременно высших тиофосфатов (см. стр. 283).

Методом, описанным выше (стр. 283, метод II), получают смесь различных тиофосфатов. Эту сырую соль растворяют в воде. Нагретый до 50—55° раствор выдерживают при этой температуре до тех пор, пока взятая проба не будет давать с раствором $CoSO_4$ осадок уже не желтого, а зеленого цвета и хлористый кальций не перестанет давать реакцию на монотиофосфат. Затем спиртом осаждают $Na_3PO_2S_2$. Этот последний при температуре, не превышающей 40°, перекристаллизовывают из воды.

Свойства. Мол. вес 394,27. При медленном охлаждении водного раствора образуются шестиугольные призматические кристаллы; при быстром охлаждении—иглы длиной до 2 *см*. Т. пл. 45—46°.

Литература. Kubierschky C., J. prakt. Chem., (2) 31, 101 (1885).

ДИТИОФОСФАТ БАРИЯ

$Ba_3(PO_2S_2)_2 \cdot 8H_2O$

Необходимый для получения свободной монотиофосфорной кислоты дитиофосфат бария получают по методу Кубиршки путем осаждения раствора $Na_2PO_2S_2$ хлористым барием:

$$2Na_3PO_2S_2 + 3BaCl_2 = Ba_3(PO_2S_2)_2 + 6NaCl$$
$(\cdot 11H_2O)$ $(\cdot 2H_2O)$ $(\cdot 8H_2O)$
788,64 732,93 810,46 350,76

Соли в количестве, соответствующем приведенному выше уравнению, растворяют в воде и раствор $BaCl_2$ приливают к раствору $Na_3PO_2S_2$. Выделившийся $Ba_3(PO_2S_2)_2$ отсасывают, промывают спиртом, эфиром или ацетоном и высушивают на воздухе.

Литература. Kubierschky C., J. prakt. Chem., (2) 31, 103 (1885).

ТРИТИОФОСФАТ НАТРИЯ

$Na_3POS_3 \cdot 11H_2O$

Чистый тритиофосфат натрия получают путем многократной фракционированной кристаллизации смеси различных тиофосфатов, полученной по методу Кубиршки из P_2S_5 и NaHS.

Раствор 100 *г* NaOH в 600 *мл* воды насыщают сероводородом. В насыщенный раствор постепенно вносят 60 *г* технического P_2S_5, не давая температуре подняться выше 20°. После этого раствор нагревают в течение 10—15 мин. при 25°, затем быстро фильтруют и быстро охлаждают во льду. Соль, осажденную при прибавлении 200 *мл* спирта или ацетона, отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды, 25%-ным спиртом, 50%-ным спиртом, чистым спиртом и эфиром и высушивают на воздухе (выход около 130 *г*).

Сырая соль, содержащая в среднем 23% серы, представляет собой смесь переменных количеств ди-, три- и тетратиофосфатов. Ее растворяют в тройном по весу количестве 10%-ного раствора Na_2S с температурой 20° и раствор

охлаждают льдом. При температуре около 4° начинается кристаллизация, которую иногда приходится вызывать внесением нескольких затравочных кристаллов чистого дитиофосфата натрия. Приблизительно через полчаса кристаллы отсасывают и промывают так, как указано выше (фракция 1 около 20 *г*). Маточный раствор обрабатывают 25 *мл* спирта и приблизительно через час отсасывают выделившиеся кристаллы (фракция 2—около 50 *г*). Кристаллизующиеся при дальнейшем приливании спирта фракции уже содержат много Na_3PS_4, и их отбрасывают. Иногда их можно переработать на Na_3PO_3S или $Na_3PO_2S_2$ (см. стр. 283 и 284).

Фракции 1 и 2 подвергают совместной кристаллизации таким же образом, как указано выше. Полученная таким путем вторая фракция в большинстве случаев обладает такой чистотой, что для получения Na_3POS_3 «чистого для анализа» вполне достаточно ее просто перекристаллизовать. Если полученная при вторичной фракционированной кристаллизации фракция окажется недостаточно чистой, ее следует подвергнуть дальнейшей фракционированной кристаллизации. Выход чистой соли около 30—40 *г*.

Свойства. Мол. вес 420,33. Хорошо кристаллизующаяся бесцветная соль. Медленно разлагается при хранении при —2°. Приблизительно через год в среднем $^1/_5$ часть соли превращается в $Na_2PO_2S_2$. Na_3POS_3 является наименее устойчивым тиофосфатом натрия.

Литература. Kubierschky C., J. prakt. Chem., (2) **31**, 105 (1885); Klement R., Z. anorg. Chem., **253**, 244 (1947).

ТЕТРАТИОФОСФАТ НАТРИЯ

$Na_3PS_4 \cdot 8H_2O$

По данным Глатцеля, тетратиофосфат натрия получают по реакции P_2S_5 с Na_2S:

$$\underset{222,28}{P_2S_5} + \underset{720,72}{3Na_2S \cdot 9H_2O} = \underset{744,76}{2Na_3PS_4 \cdot 8H_2O}$$

В большой фарфоровой чашке расплавляют 800 *г* кристаллического $Na_2S \cdot 9H_2O$. При помешивании к расплаву добавляют 80 *г* P_2S_5. После растворения, требующего приблизительно 10—20 мин., к смеси добавляют 800 *г* горячей воды и быстро фильтруют ее через большой фильтр. Выпавшую после 24-часового стояния сырую соль отсасывают и в соответствии с опытами Клемента перекристаллизовывают следующим образом. При температуре, не превышающей 10°, соль растворяют в пятикратном количестве 2%-ного раствора Na_2S, содержащего несколько миллилитров 2 н. едкого натра. После этого соль осаждают путем прибавления равного объема спирта и охлаждают льдом. Необходимо растворение и осаждение проводить быстро во избежание разложения соли. Кристаллы промывают 50%-ным спиртом, чистым спиртом и эфиром и высушивают на воздухе.

Свойства. Мол. вес 372,34. Кристаллизуется в моноклинной системе. В закрытых склянках устойчив. В водных растворах быстро подвергается гидролизу (см. уравнение для H_3PO_3S на стр. 283).

Литература. Glatzel E., Z. anorg. Chem., **44**, 65 (1905); Klement R., ibid., **253**, 246 (1947).

ТЕТРАФОСФОРТРИСЕЛЕНИД

P_4Se_3

Тетрафосфортриселенид синтезируют, согласно Маю, из элементов в тетралиновом растворе при температуре около 200°.

$$\underset{123,9}{4P} + \underset{236,88}{3Se} = \underset{360,78}{P_4Se_3}$$

10 *г* размолотого (но не растертого в порошок!) селена (fusum) обливают в пробирке емкостью 100 *мл* 50 *мл* тетралина и добавляют к смеси 5 *г* бесцветного фосфора в виде проволоки, быстро просушенной фильтровальной бумагой. Нижний конец пробирки погружают в парафиновую баню, нагретую до 215—220°. Как только фосфор расплавится, содержимое пробирки перемешивают крючком из алюминиевой проволоки, пока масса не затвердеет. После этого пробирку погружают настолько, чтобы почти весь тетралин в пробирке оказался погруженным в парафин и слабо кипел. Когда при частом перемешивании фосфор уже не дает тумана, горячую смесь фильтруют через воронку с отрезанной трубкой со слоем стеклянной ваты в хорошо нагретую коническую колбу. Сырой продукт два раза экстрагируют при кипении, каждый раз приливая по 50 *мл* тетралина. Из первого фильтрата и из вытяжек выпадают через несколько часов длинные призматические кристаллы. Тетралин сливают; его можно потом использовать вторично. Сырой продукт промывают спиртом до тех пор, пока последний больше не будет давать эмульсии (спирт после отстаивания можно декантировать и снова применять для промывания). Затем препарат вместе со свежим спиртом помещают в фильтровальную гильзу, промывают его эфиром и хлороформом и осторожно отсасывают, не давая высохнуть. После этого осадок экстра-

гируют сероуглеродом в аппарате Сокслета. P_4Se_3 осаждается в виде кристаллических корок на стенках сосуда. Маточный раствор сливают и кристаллы промывают хлороформом. Путем осаждения эфиром из маточного раствора можно выделить еще некоторое количество P_4Se_3. При перекристаллизации из бензола получаются длинные прозрачные иглы, почти лишенные запаха. Продукт необходимо сохранять в эксикаторе. Выход составляет около $^1/_3$ теоретического.

Свойства. Длинные иглы цвета от желтого до красно-оранжевого; на воздухе выделяют H_2Se. Растворимы на холоду в сероуглероде, при нагревании—в хлороформе, четыреххлористом углероде, ацетоне, бензоле и толуоле.

Т. пл. 242°; т. кип. 360—400°.

Литература. Mai J., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 1807 (1928).

ТРИФОСФОРПЕНТАНИТРИД

P_3N_5

По Штоку и Гофману, трифосфорпентанитрид получают путем нагревания $P_2S_5 \cdot 7NH_3$ в токе аммиака или водорода до светлокрасного каления. Это соединение образуется, по Муре и Фикельмону, также и при нагревании $PNCl_2$ (см. ниже) в токе аммиака до 825°. Обе реакции протекают через несколько промежуточных стадий.

I. Аммиакат $P_2S_5 \cdot 7NH_3$, образующийся при—20° путем обработки P_2S_5 (см. стр. 282) газообразным сухим аммиаком, постепенно нагревают в токе аммиака до 230°, а затем осторожно повышают его температуру в токе водорода или азота. Сначала выделяется $(NH_4)_2S$, затем фосфор и сера и, наконец, при светлокрасном калении получается остаток P_3N_5. Для удаления последних следов серы температура должна быть доведена почти до точки разложения P_3N_5. При этом целесообразно вместо применения фарфоровых лодочек производить нагревание в открытых с обоих концов трубочках из иенского стекла таких размеров, чтобы между ними и стенками наружной трубки (также из иенского стекла) оставался лишь незначительный просвет. В этих трубочках вещество приходит в соприкосновение с пропускаемым газом гораздо лучше, чем в лодочках. Наиболее подходящим газом является водород, так как при его применении легче всего удается избежать значительного разложения продукта реакции. Действительно, при слишком высокой температуре в этом случае ощущается запах аммиака; температуру в этом случае следует тотчас же понизить. II. $(PNCl_2)_3$ нагревают в токе аммиака. Образовавшийся фосфам, содержащий хлорид, теряет в вакууме при 170—180° HCl; после этого его нагревают до 600°. При повышении температуры до 800—825° в токе аммиака образуется, наконец, чистый P_3N_5.

Синоним. Азотистый фосфор.

Свойства. Мол. вес 162,98. Продукт белого цвета без запаха и вкуса, разлагается в вакууме при высокой температуре на элементы. Не растворяется ни в одном растворителе. При нагревании с водой до 180° в запаянной трубке распадается с образованием H_3PO_4 и NH_3. Кислород действует на P_3N_5 лишь при температуре выше 600° и вызывает его воспламенение. D^{18} 2,51.

Литература. I. Stock A., Hoffmann B., Ber. dtsch. chem. Ges., **36**, 317 (1903).

II. Moureu H., de Ficquelmont A. M., C. R., **198**, 1417 (1934).

ФОСФОРНИТРИЛХЛОРИД

$(PNCl_2)_n$

Фосфорнитрилхлорид различных степеней полимеризации (n—3, 4, 5, 6, 7) образуется при взаимодействии PCl_5 с NH_4Cl при высоких температурах:

$$\underset{208,26}{PCl_5} + \underset{53,50}{NH_4Cl} = \underset{115,88}{PNCl_2} + \underset{145,88}{4HCl}$$

Шенк и Рёмер рекомендуют проводить эту реакцию при 135° с применением тетрахлорэтана в качестве растворителя для PCl_5. Сырой продукт после перекристаллизации подвергают перегонке в вакууме; при этом образуются тример или тетрамер. Одрит, Штейнман и Ширмер, а также Одрит, Штейнман и Той предлагают нагревать смесь исходных веществ непосредственно до 160°. Они описывают различные методы разделения разных полимеров.

I. Смесь 400 *г* PCl_5, растворенного в 1 *л* тетрахлорэтана, с 120—130 *г* тонкоизмельченного сухого NH_4Cl нагревают в круглодонной колбе в масляной бане до 135°. Круглодонная колба снабжена обратным холодильником, к которому присоединены хлоркальциевая и газоотводная трубки. Раствор слабо кипит, и при этом медленно выделяется HCl. Основная реакция заканчивается через 7 час., однако нагревание продолжают еще в течение 13 час. После охлаждения отфильтровывают раствор от непрореагировавшего NH_4Cl и отгоняют растворитель в вакууме при остаточном давлении около 11 *мм* рт. ст. и температуре, приблизительно равной 50°. Остаток, первоначально жидкий, затвердевает с образованием кристаллической массы, пропитанной масля-

нистой жидкостью, весом около 220 *г*. Большую часть этого масла удаляют отсасыванием, и всю массу осторожно промывают холодным, как лед, бензолом. На фильтре остается смесь, состоящая приблизительно из 100 *г* тримерного и тетрамерного $PNCl_2$. Эту смесь сначала перекристаллизовывают из бензола. Затем перекристаллизованный продукт перегоняют в колбе Аншюца в вакууме. При давлении 10 *мм* рт. ст. получают две фракции, кипящие при 124 и 185°. Дестилляты перекристаллизовывают в отдельности из бензола или хлороформа. Получается 75 *г* тримера и 25 *г* тетрамера.

II. Вместо того чтобы брать в качестве исходного вещества PCl_5, Шенк и Рёмер рекомендуют растворить эквивалентное количество PCl_3 в тетрахлорэтане, пропустить необходимое количество хлора и затем уже провести реакции с NH_4Cl.

III. 52,1 *г* PCl_5 тщательно смешивают с 50—100 *г* NH_4Cl. Смесь покрывают защитным слоем NH_4Cl толщиной 2—7 *см* и нагревают от 4 до 6 час. в масляной бане при 145—160°. Бо́льшая часть тримерного $PNCl_2$ возгоняется и осаждается на более холодных частях установки. Остаток тримера и тетрамера количественно экстрагируют петролейным эфиром (т. кип. 50—70°). Высшие гомологи получаются при обработке остатка бензолом, хлороформом или четыреххлористым углеродом в виде вязких маслянистых жидкостей или каучукоподобных веществ.

Из остатка от выпаривания раствора в петролейном эфире отгоняют тример при остаточном давлении 12—14 *мм* рт. ст. и температуре 140° и перекристаллизовывают его из уксусной кислоты. Для более тонкой очистки его возгоняют при остаточном давлении 1 *мм* рт. ст. и температуре 100±5°.

IV. Разделение различных полимеров может быть выполнено также путем использования следующих свойств: 1) в холодном бензоле высшие полимеры растворимы гораздо больше, чем тример и тетрамер; 2) в безводной ледяной уксусной кислоте низшие гомологи растворяются лучше, чем высшие; 3) при перегонке с водяным паром переходит только тример, тогда как другие гомологи подвергаются гидролизу; 4) разделение тримера и тетрамера может быть достигнуто путем их перегонки под уменьшенным давлением (см. метод I).

Свойства. Фосфорнитрилхлориды претерпевают при температурах выше 255° полимеризацию, которая доходит до конца после 6-часового нагревания. Образующаяся при этом неплавкая эластичная масса совершенно бесцветна и прозрачна. Она набухает в бензоле и образует с ним коллоидную систему. На холоду она устойчива к действию кислот и щелочей; кипящая вода с ней постепенно реагирует с образованием метафосфимовых кислот за счет замещения хлора на гидроксил. На воздухе при долгом стоянии эластичность фосфорнитрилхлорида утрачивается и он распадается с образованием хрупкой массы. Полимеризаты состоят из длинных цепных молекул, которые в растянутых замороженных образцах дают текстурограмму, похожую на рентгенограмму каучука.

Фосфорнитрилхлориды имеют ароматический запах и вредно действуют на органы дыхания. Продукты их разложения поражают глаза и органы дыхания и через несколько часов вызывают состояние апатии. В качестве противоядия рекомендуется вдыхание воздуха, содержащего аммиак.

Одрит, Штейнман и Той приводят следующие данные для гомологических фосфорнитрилхлоридов:

	Уд. вес	Т. пл., °С	Т. кип., °С (*мм* рт. ст.)	Кристаллическая система	
Тример	1,98	114	127 (13) 256 (760)	Ромбическая	Кольца с чередованием атомов P и N
Тетрамер	2,18	123,5	188 (13) 328,5 (760)	Тетрагональная	
Пентамер		40,5—41	223—224,3 (13)	Ромбическая, цепи	
Гексамер		90—91	261—263 (13)		
Гептамер		−18	289—294 (13)		

По данным тех же авторов, растворимость в граммах на 100 *г* растворителя составляет:

	Эфир	Диоксан	Бензол	Толуол	Ксилол	Предельные углеводороды	Четыреххлористый углерод	Сероуглерод
Тример	46,37	29,55	55,0	47,3	38,85	27,9	38,88	52,05
Тетрамер	12,4	8,23	21,42	17,8	13,85	8,39	16,55	22

Литература. Schenck R., Römer G., Ber. dtsch. chem. Ges., 57, 1345 (1924); Steinmann R., Schirmer F. B., Audrieth L. F., J. Am. Chem. Soc., 64, 2377 (1942); C., 1945, I, 10; Audrieth L. F., Steinmann R., Toy A. D. F., Chem. Rev., 32, 109 (1943); C., 1944, I, 411.

ФОСФОРНИТРИЛБРОМИД
$(PNBr_2)_n$

Открытый Бессоном фосфорнитрилбромид ($n=3{,}44$) можно получить, согласно Гримме, из раствора PBr_5 в ацетилентетрахлориде (тетрахлорэтане) путем введения в реакцию с NH_4Br:

$$PBr_5 + NH_4Br = PNBr_2 + 4HBr$$
$$430{,}55 \quad 97{,}96 \quad 204{,}81 \quad 323{,}72$$

Боде подробно описал метод получения и разделения гомологов этого соединения.

PBr_3 растворяют в ацетилентетрахлориде, добавляют необходимое количество брома для превращения трибромида в PBr_5 и после окончания этой реакции необходимое количество NH_4Br в соответствии с уравнением реакции. Смесь нагревают до температуры кипения растворителя (147°). При этой температуре PBr_5 частично распадается с выделением брома, который поэтому необходимо время от времени добавлять. По окончании реакции растворитель отгоняют и остающуюся кристаллическую кашеобразную массу подвергают фракционированной кристаллизации из бензола. Тетрамер, образовавшийся при реакции, наряду с тримером по своей растворимости лишь слабо отличается от тримерного гомолога. Более простой метод разделения состоит в том, что бензольному раствору дают медленно испариться и после этого отбирают отдельно очень характерные кристаллы обоих полимеров, отличающиеся друг от друга.

Свойства. Тримерный $PNBr_2$ образует табличатые пластинки ромбической системы. Т. пл. 191°. Призматические кристаллы тетрамерного $PNBr_2$ тетрагональной системы плавятся при 202°.

Литература. Besson A., C. R., **114**, 1479 (1892); Grimme W., диссертация, Münster, 1926 (цитируется по H. Bode); Bode H., Z. anorg. Chem., **252**, 113 (1943).

МОНОАМИДОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА
$H_2PO_3NH_2$

Для получения моноамидофосфорной кислоты по методу Стокса дифенилмонохлорфосфат, полученный из $POCl_3$ и фенола, превращают действием спиртового раствора аммиака в дифенилмоноамидофосфат. При омылении этого эфира едким кали образуется моноамидофосфорная кислота, которую выделяют в виде кислой калиевой соли. Из этой соли, по Клементу и Бехту, действием $HClO_4$ может быть получена свободная амидофосфорная кислота:

$$POCl_3 + 2C_6H_5OH = POCl(OC_6H_5)_2 + 2HCl,$$
$$153{,}34 \quad 188{,}22 \quad 268{,}63 \quad 72{,}94$$
$$POCl(OC_6H_5)_2 + 2NH_3 = PONH_2(OC_6H_5)_2 + NH_4Cl,$$
$$268{,}63 \quad 34{,}06 \quad 249{,}20 \quad 53{,}50$$
$$PONH_2(OC_6H_5)_2 + 2KOH = K_2PO_3NH_2 + 2C_6H_5OH,$$
$$249{,}20 \quad 112{,}22 \quad 173{,}20 \quad 188{,}22$$
$$K_2PO_3NH_2 + CH_3COOH = KHPO_3NH_2 + CH_3COOK,$$
$$173{,}20 \quad 60{,}05 \quad 135{,}11 \quad 98{,}14$$
$$KHPO_3NH_2 + HClO_4 = H_2PO_3NH_2 + KClO_4$$
$$135{,}10 \quad 100{,}46 \quad 97{,}02 \quad 138{,}56$$

Из раствора кислой калиевой соли свободную амидофосфорную кислоту можно также получить наиболее простым и быстрым методом при помощи ионообменной смолы—вофатита KS (Клемент).

154 *г* свежеперегнанного $POCl_3$ и 188 *г* свежеперегнанного фенола кипятят в продолжение приблизительно 2—3 час. с обратным холодильником. Продукт взаимодействия оставляют стоять на ночь в вакууме над едким натром, чтобы удалить оставшийся еще в нем хлористый водород. Маслянистую жидкость при охлаждении льдом и энергичном перемешивании выливают по каплям в 300 *мл* абсолютного спирта, предварительно насыщенного при 0° аммиаком. По окончании этой реакции реакционная смесь должна еще содержать свободный аммиак. Спиртовый раствор вливают в пятикратный объем ледяной воды. Выпадающий при этом осадок дифенилмоноамидофосфата отсасывают, отжимают на глиняных тарелках от приставших маслянистых веществ и высушивают в вакууме. Сырой сложный эфир в количестве около 160 *г* перекристаллизовывают из 200 *мл* спирта. Выход около 100 *г* (т. пл. 148°). Из спиртового маточного раствора путем осаждения водой можно получить еще 50 *г* загрязненного моноамидодифенилфосфата.

125 *г* дифенилмоноамидофосфата вносят небольшими порциями в горячий раствор 140 *г* КОН в 280 *мл* воды. Происходит бурная реакция, при которой фосфат переходит в раствор. Омыление завершают путем кипячения в течение не более 5 мин. Реакционную смесь тщательно охлаждают льдом и затем подкисляют 50%-ной уксусной кислотой. Выпадающий при этом в виде белого кристаллического осадка $KHPO_3NH_2$ после приблизительно часового стояния на льду отсасывают, промывают сначала 50%-ным, а затем чистым спиртом и, наконец, эфиром. Путем добавления спирта из водной фазы фильтрата может быть выделено еще некоторое количество калиевой соли. Выход составляет около 50 *г*.

В 125 *мл* ледяной воды растворяют 13,5 *г* калиевой соли; если необходимо, раствор фильтруют. Его обрабатывают по каплям 100 *мл* 10%-ной $HClO_4$ и охлаждают на льду. Через короткое время отсасывают выпавший осадок $KClO_4$, а фильтрат обрабатывают 700 *мл* спирта. После продолжительного стояния на льду $H_2PO_3NH_2$, содержащую небольшую примесь $KClO_4$, отсасывают, промывают спиртом и эфиром и высушивают на воздухе. Выход около 8 *г*. Для очистки кислоту растворяют приблизительно в 150 *мл* воды, отфильтрованный раствор осаждают равным объемом спирта, отсасывают после стояния на льду и промывают вышеуказанным способом. Выход около 4 *г* чистой кислоты.

Для получения свободной кислоты при помощи вофатита KS последний подготовляют согласно указаниям, приведенным на стр. 277, и поступают так же, как там было указано. К вофатиту приливают раствор 10 *г* $KHPO_3NH_2$ в 100 *мл* воды, через 10 мин. спускают раствор и промывают ионообменную смолу 50 *мл* и 25 *мл* чистой воды. Объединенные фильтраты полученной жидкости осаждают 600 *мл* спирта. Выделившаяся свободная $H_2PO_3NH_2$ в количестве около 5 *г* (приблизительно 60% теоретического) представляет собой уже весьма чистое вещество. Однако кислоту можно еще лучше очистить путем переосаждения, как было указано выше.

Свойства. $H_2PO_3NH_2$ не образует кристаллогидратов. Бесцветные призматические кристаллы, хорошо растворимые в воде. При длительном стоянии водного раствора происходит гидролитическое расщепление с образованием $NH_4H_2PO_4$. Эта реакция протекает быстро при кипячении раствора в присутствии разбавленной серной кислоты. При хранении свободной кислоты в ледяном шкафу происходит разложение с образованием клейкой массы. Заплавленная в ампулы $H_2PO_3NH_2$ устойчива. $H_2PO_3NH_2$ образует с $AgNO_3$ белый кристаллический осадок.

Литература. Stokes N. H., Am. Chem. J., 15, 198 (1893); Klement R., Becht K. H., Z. anorg. Chem., 254, 217 (1947); Klement R., ibid., 260, 267 (1949).

ДИАМИДОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

$HPO_2(NH_2)_2$

Для получения диамидофосфорной кислоты фенилдихлорфосфат, синтезированный, по Стоксу, из $POCl_3$ и фенола, превращают действием водного аммиака в фенилдиамидофосфат. Последний омыляют калиевой щелочью и из реакционной смеси после ее подкисления уксусной кислотой осаждают спиртом свободную диамидофосфорную кислоту:

$$\underset{153,34}{POCl_3} + \underset{94,11}{C_6H_5OH} = \underset{210,98}{POCl_2(OC_6H_5)} + \underset{36,47}{HCl},$$

$$\underset{210,98}{POCl_2(OC_6H_5)} + \underset{68,12}{4NH_3} = \underset{172,13}{PO(NH_2)_2(OC_6H_5)} +$$

$$+ \underset{107,00}{2NH_4Cl}, \quad PO(NH_2)_2(OC_6H_5) + \underset{56,11}{KOH} =$$

$$= \underset{134,13}{KPO_2(NH_2)_2} + \underset{94,11}{C_6H_5OH}, \quad KPO_2(NH_2)_2 +$$

$$+ \underset{60,05}{CH_3COOH} = \underset{96,04}{HPO_2(NH_2)_2} + \underset{98,14}{CH_3COOK}$$

95 *г* свежеперегнанного фенола и 160 *г* свежеперегнанного $POCl_3$ кипятят с обратным холодильником до прекращения выделения HCl (около 6 час.). Продукт реакции дважды перегоняют, отбирая каждый раз фракцию, выкипающую при температурах от 200 до 300°. Полученную в количестве около 185 *г* маслянистую жидкость медленно при энергичном перемешивании вливают по каплям в 750 *мл* холодного как лед концентрированного раствора аммиака. Выпавший осадок фенилдиамидофосфата быстро отфильтровывают, промывают ледяной водой и высушивают на глиняных тарелках. Сырой продукт в количестве 70—80 *г* дважды перекристаллизовывают из 1000—1250 *мл* 95%-ного спирта. Точка плавления чистого фенилдиамидофосфата приблизительно 185—190°.

30 *г* фенилдиамидофосфата вносят в горячий раствор 30 *г* едкого кали в 30 *мл* воды. После нагревания смеси в течение 5 мин. до кипения ее охлаждают на льду и обрабатывают смесью 30 *г* ледяной уксусной кислоты и 10 *мл* воды, а затем 300 *мл* спирта. После стояния жидкости с отчетливо кислой реакцией на льду в течение некоторого времени выделившуюся диамидофосфорную кислоту отсасывают и промывают спиртом и эфиром. После высушивания на воздухе выход составляет около 11 *г*, т. е. из расчета на взятый сложный эфир приблизительно 65%.

Для дальнейшей очистки, которая, однако, по Стоксу, вряд ли является необходимой, кислоту растворяют в небольшом количестве воды и осаждают спиртом.

Свойства. Бесцветные гексагональные звездочки, или призмы, или короткие иглы. Более устойчив, чем моноамидофосфорная кислота. На холоду $HPO_2(NH_2)_2$ вытесняет двуокись углерода из карбонатов. Лишь после длительного кипячения водный раствор претерпевает полный гидролиз с образованием ортофосфата. Т. пл. около 100°.

Литература. Stokes N. H., Am. Chem. J., **16**, 123 (1894).

РАЗДЕЛ 10

МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

П. ШЕНК

МЫШЬЯК

As

МЫШЬЯК НАИВЫСШЕЙ ЧИСТОТЫ

Для получения мышьяка наивысшей чистоты, не содержащего примеси сурьмы, очищают раствор мышьяковой кислоты путем переведения ее в арсенат магния-аммония действием чистейшего $MgCl_2$ и последующего медленного подщелачивания раствора аммиаком. Первый осадок отбрасывают, а средние фракции собирают. В зависимости от чистоты исходного продукта эти фракции после промывки можно снова осадить подобным же образом, отбросить конечные фракции и, наконец, после промывки высушить. Полученный таким путем арсенат магния-аммония смешивают с сахарным углем и возгоняют чистый мышьяк путем нагревания смеси лучше всего в вакууме.

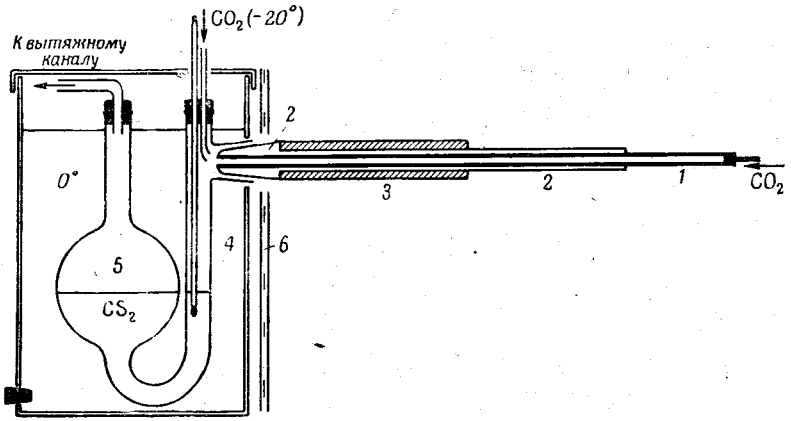
Свойства. Т. кип. 633°; т. пл. 817° (под давлением). *D* 5,73. Кристаллизуется в виде гексагональных ромбоэдров. Цвет серый с металлическим блеском; отличается хрупкостью.

Литература. Орлов Н. А., Chem. Ztg., 25, 290 (1901).

ЖЕЛТЫЙ МЫШЬЯК

Желтая модификация мышьяка образуется при быстром охлаждении его паров. Для получения желтого мышьяка можно воспользоваться методом, разработанным Эрдманом и Упру. По этому методу пары мышьяка пропускают непосредственно в сероуглерод, служащий растворителем, поскольку желтая модификация мышьяка чрезвычайно легко превращается в серую, в особенности на свету. На рис. 181 изображен применяемый прибор. Алюминиевую трубку *1* (толщина стенок 3 *мм*, внутренний диаметр 20 *мм*, длина 1 *м*) обертывают слоем асбестовой бумаги *2* толщиной 2 *мм*. Бумагу проклеивают жидким стеклом. На трубку плотно надевают железную трубку *3* длиной 40 *см*. Конец алюминиевой трубки, выступающий из железной на 50 *см*, закрывают корковой пробкой с отверстием и присоединяют к источнику двуокиси углерода через промывную склянку с концентрированной серной кислотой. Другой конец алюминиевой трубки уплотняют смесью асбеста с жидким стеклом так, что его можно плотно вдвинуть в отверстие приемной трубки *4*, и все же трубка остается горячей до самого отверстия, что предотвращает конденсацию мышьяка. В противном случае конденсирующийся мышьяк мог бы вызвать закупорку. Приемник *5* представляет собой шар диаметром 12 *см*, к которому присоединена U-образная трубка *4*. В верхнем конце этой трубки имеется конический патрубок (диаметром 4—5 *см*), в который плотно входит уплотненный асбестом конец алюминиевой трубки. Через несколько расширенную трубку, проходящую в отверстие пробки рядом с термометром, пропускают из стального баллона сухую двуокись углерода. Температуру последней при помощи свинцового змеевика, через который пропускают охлаждающую смесь, доводят до температуры —20°. Приемник погружают в ледяную воду и наливают в него около 300 *мл* сероуглерода. За первым приемником включают еще второй и третий подобные сосуды, но меньшего размера, содержащие по 100—120 *мл* сероуглерода. Все три сосуда помещают в баню с ледяной водой. Эту баню покрывают сверху крышкой для защиты от света. Уровень ледяной воды должен быть выше конической части трубки, в которую вставлена алюминиевая трубка. В последнюю вносят чистый мышьяк и нагревают трубку газовой горелкой или в электрической печи до темнокрасного каления. Тонкий слой окислов, покрывающий мышьяк, предварительно удаляют нагреванием мышьяка в токе двуокиси углерода. Затем одновременно через алюминиевую трубку и сверху через приемник пропускают двуокись углерода. Возгоняю-

щийся пар мышьяка охлаждается последней и тотчас же поглощается холодным сероуглеродом. Раствор фильтруют и упаривают на водяной бане приблизительно до половины объема. Затем раствор упаривают в широкой пробирке до состояния насыщенного. Наконец, его охлаждают смесью ацетона с сухим льдом до —70°; в результате чего мышьяк выделяется. Находящийся над кристаллами раствор сливают, а кристаллы высушивают в вакууме. Все операции, в особенности с концентрированными растворами, следует по возможности проводить без доступа света. Из раствора в первом сосуде получают 12 *г* желтого мышьяка, из раствора во втором сосуде—еще около 4 *г*. Третий сосуд уже совсем не содержит мышьяка.



Р и с. 181. Получение желтого мышьяка.

1—алюминиевая трубка; *2*—асбестовая изоляция; *3*—железная трубка; *4*—приемная трубка; *5*—приемник; *6*—тепловая изоляция из асбестового картона.

Свойства. Желтый порошок, превращающийся на солнечном свету менее чем за 1 мин. в серый мышьяк. Растворим в сероуглероде.

В 100 *мл* последнего растворяются при разных температурах следующие количества мышьяка:

Температура, °С	+46	+18—20	+12	0	—15	от —60 до —80
Желтый мышьяк, *г*	11	7,5—8	5,5—6	3,8—4	2—2,5	0,8—1,0

Литература. E r d m a n n H., v. U n r u h M., Z. anorg. Chem., **32**, 439 (1902); S t o c k A., S i e b e r t W., Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 4572 (1904); **38**, 966 (1905).

МЫШЬЯКОВИСТЫЙ ВОДОРОД (АРСИН) AsH_3

I. $Na_3As + 3NH_4Br = 3NaBr + 3NH_3 + AsH_3$

143,90 293,88 308,76 51,09 *22,4 л* (77,93)

Реакцию проводят в жидком аммиаке; при этом применяют изображенный на рис. 182 реакционный сосуд. Прежде всего, в сосуд *1* вносят необходимое количество металлического натрия и на нем конденсируют сухой аммиак. Затем добавляют необходимое количество порошкообразного мышьяка. Вращением небольшой колбочки, присоединенной к реакционному сосуду, и постукиванием по ней постепенно вводят в сосуд отвешенное количество сухого NH_4Br. Выделяющийся газ промывают водой, высушивают над фосфорным ангидридом и сжижают жидким воздухом. Полученный продукт реакции очищают от примесей перегонкой в вакууме. При этом пользуются установкой, подробно описанной при изложении синтеза SbH_3 (стр. 295 и сл., рис. 184, или гл. I, стр. 53 и сл.).

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

II. $As_2Zn_3 + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 2AsH_3$

345,95 294,27 484,35 *44,8 л* (155,86)

Для получения необходимого цинкового сплава сначала готовят предварительный сплав, для чего цинк плавят в закрытом тигле в количестве, вычисленном по нижеследующему уравнению и добавляют в него часть мышьяка:

$$2As + 3Zn = As_2Zn_3$$

149,82 196,13 345,95

После охлаждения сплав измельчают в порошок, добавляют остаток мышьяка и снова сплавляют в покрытом крышкой тигле. После охлаждения и измельчения сплав вносят в реакционную колбу со шлифом, снабженную капельной воронкой. Вытесняют воздух током водорода и затем приливают по каплям про-

кипяченную 30%-ную серную кислоту. Образующийся при этом газ содержит лишь 0,5% посторонних газов. Его промывают раствором едкого кали, высушивают твердыми едким кали и фосфорным ангидридом и очищают путем конденсации и перегонки в вакууме при низких температурах.

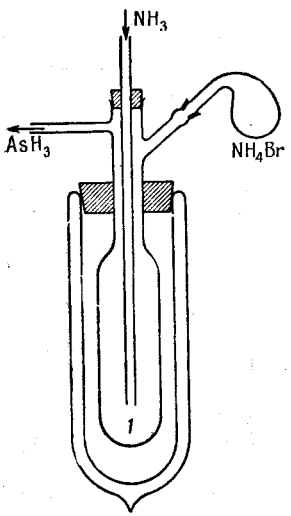


Рис. 182. Получение мышьяковистого водорода.

III. Мышьяковистый водород можно получить также и известным методом, приливая к гранулированному цинку и разбавленной H_2SO_4 раствор As_2O_3 в соляной кислоте. Однако образующийся при этом газ содержит не более 25% AsH_3.

IV. По Насту, при разложении сплава магний—алюминий—мышьяк очень сильно разбавленной серной кислотой удается путем фракционирования полученного газа в вакуумной установке Штока выделить, правда лишь в весьма ограниченном количестве, диарсин As_2H_4 — соединение, аналогичное N_2H_4 и P_2H_4.

Свойства. Т. кип.—54,8°; т. пл.—113,5°. Бесцветный газ или бесцветная жидкость. Чрезвычайно ядовит. Чувствителен к кислороду. Разлагается при соприкосновении с пористыми поверхностями.

Литература. Reckleben A., Lockemann G., Eckardt A., Z. anal. Chem., **46**, 671 (1907); Robertson R., Fox J. J., Hiscocks E., Proc. Roy. Soc. (London), **120**, 149 (1928); Cohen E., Z. phys. Chem., **25**, 483 (1898); Durrant A. A., Parson Th. G., Robertson P. L., J. Chem. Soc. (London), **1934**, 731; Rankine A. O., Smith C. J., Phil. Mag., (6) **42**, 608 (1921); Johnson W. C., Pechukas A., J. Am. Chem. Soc., **59**, 2065 (1937); Nast R., Ber. dtsch. chem. Ges., **81**, 271 (1948).

ТВЕРДЫЙ ГИДРИД МЫШЬЯКА

As_2H_2

$$2AsCl_3 + 4SnCl_2 + 2HCl = As_2H_2 + 4SnCl_4$$
$$362{,}56 \quad 758{,}44 \quad 72{,}94 \quad 151{,}84 \quad 1042{,}12$$

$SnCl_2$ растворяют в эфире и при интенсивном охлаждении добавляют раствор $AsCl_3$ в концентрированной HCl. Выпавший бурый осадок быстро промывают спиртом и эфиром и высушивают в вакууме над концентрированной серной кислотой. При получении As_2H_2 лучше брать небольшой избыток $AsCl_3$.

Свойства. Коричневый аморфный порошок. Нерастворим в спирте, бензоле и воде. Кипящие щелочи, как и горячие минеральные кислоты, кроме азотной кислоты и царской водки, не оказывают на него никакого действия. На воздухе медленно окисляется.

Литература. Montignie E., Bull. Soc. chim. France, (5) 2, 1020 (1935).

МОНОНАТРИЙАРСИД

$NaAsH_2$

$$(C_6H_5)_3CNa + AsH_3 = (C_6H_5)_3CH + NaAsH_2$$
$$R{+}23{,}0 \quad 77{,}93 \quad 99{,}93$$

Исходным продуктом является продажный чистый трифенилхлорметан; его можно также приготовить из C_6H_6 и CCl_4 (Л. Гаттерман, Г. Виланд, Практические работы по органической химии, Госхимиздат, 1948). Этот исходный продукт в эфирном растворе превращают действием амальгамы натрия в трифенилметилнатрий [см. синтез $NaPH_2$ (стр. 260)]. Раствор в атмосфере азота вносят в капельную воронку *1* прибора, изображенного на рис. 171. Темно-красный раствор находится в ней под небольшим давлением чистого азота, высушенного над фосфорным ангидридом. В реакционном сосуде *2* находится абсолютный эфир. Через трубку *3* пропускают быстрый ток AsH_3 и одновременно медленно наливают из капельной воронки раствор трифенилметилнатрия. Красный цвет раствора исчезает, и образуется белый хлопьевидный осадок. После окончания реакции смеси дают осесть, декантируют жидкость в атмосфере азота и промывают осадок несколько раз абсолютным эфиром с декантацией и отстаиванием. Необходимо самым тщательным образом следить за тем, чтобы не было доступа воздуха. Наконец эфир выпаривают в токе азота и остаток высушивают в вакууме. Затем в сосуд пропускают азот и после удаления газоподводящей трубки запаивают нижнюю колбочку, содержащую $NaAsH_2$.

Аналогичный монокалийарсид можно получить также из калийамида и AsH_3 в соответствии с уравнением

$$KNH_2 + AsH_3 = KAsH_2 + NH_3$$

Свойства. Устойчив не более 2 суток даже в атмосфере азота. Водой разлагается с образованием AsH_3.

Литература. Albers H., Schuler W., Ber. dtsch. chem. Ges., **76**, 23 (1943); Johnson W. C., Pechukas A., J. Am. Chem. Soc., **59**, 2068 (1937).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ МЫШЬЯК (ТРИХЛОРИД МЫШЬЯКА)

$AsCl_3$

$$2As + 3Cl_2 = 2AsCl_3$$
$$149{,}82 \quad 212{,}74 \quad 362{,}56$$

Растертый в порошок мышьяк вносят в реторту из иенского стекла с тубусом или в ло-

дочку, находящуюся в трубке из иенского стекла, и пропускают над ним сухой хлор. Чаще всего мышьяк при этом воспламеняется и сгорает в токе хлора. В случае необходимости можно возбудить реакцию легким нагреванием. Через присоединенную к реакционной трубке или к горлу реторты длинную охлаждающую трубку реакционный продукт пропускают в перегонную колбу, служащую приемником. После этого в перегонную колбу для связывания растворенного хлора добавляют еще мышьяк в порошке и перегоняют продукт. Путем фракционированной перегонки получают полностью очищенный продукт.

Свойства. Мол. вес 181,28. Бесцветная маслянистая жидкость. Дымит на воздухе. Чрезвычайно ядовита. Затвердевает при —16,2° с образованием бесцветных игл с перламутровым блеском. Т. кип. 130,4°. В воде растворим. Растворяет иодиды щелочных металлов, серу, фосфор и масла.

Литература. Ind. Eng. Chem., **11**, 109 (1919).

ТРЕХБРОМИСТЫЙ МЫШЬЯК (ТРИБРОМИД МЫШЬЯКА)

$AsBr_3$

$$2As + 3Br_2 = 2AsBr_3$$
$$149{,}82 \quad 479{,}49 \quad 629{,}31$$

В трубку из иенского стекла помещают лодочку с порошкообразным мышьяком. Над ним пропускают ток сухого азота, предварительно насыщенного парами брома путем пропускания через промывную склянку с бромом. Трубка наклонена к приемнику и соединена с ним форштосом, уплотненным в трубке асбестовой бумагой. Трубку нагревают до тех пор, пока не начнется реакция. Продукт реакции перегоняют из приемника над порошкообразным мышьяком.

Свойства. Мол. вес 314,66. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 30,8°; т. кип. 221°. Дымит на влажном воздухе и подвергается гидролизу при действии воды.

ТРЕХИОДИСТЫЙ МЫШЬЯК (ТРИИОДИД МЫШЬЯКА)

AsJ_3

$$As + 3J = AsJ_3$$
$$74{,}91 \quad 380{,}73 \quad 455{,}64$$

I. Раствор иода в сероуглероде или в эфире кипятят с избытком порошкообразного мышьяка с обратным холодильником до тех пор, пока не исчезнет цвет иода. Затем быстро фильтруют жидкость и дают выкристаллизоваться продукту реакции. Путем упаривания раствора можно получить еще дополнительное количество кристаллов. Продукт еще раз перекристаллизовывают из сероуглерода или из эфира.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

II. $$As_2O_3 + 6KJ + 3H_2O = 2AsJ_3 + 6KOH$$
$$197{,}82 \quad 996{,}06 \quad 54{,}06 \quad 911{,}28 \quad 336{,}66$$

К горячему концентрированному раствору As_2O_3 в воде приливают концентрированный раствор вычисленного количества KJ; при этом выпадает желтый кристаллический порошок, который отфильтровывают на нуче и промывают концентрированной соляной кислотой (D 1,12) до тех пор, пока при испарении промывной жидкости на часовом стекле не будет больше получаться остатка KCl. Перекристаллизацией препарат можно, как указано выше, очистить еще лучше.

III. 10 частей порошкообразного мышьяка растирают в чашке с 51 частью чистого иода и небольшим количеством воды до состояния пасты. Затем добавляют еще воды (всего до 200 частей) и слабо нагревают без помешивания на водяной бане. Наконец, приблизительно через полчаса раствор при помешивании выпаривают досуха. Остаток перекристаллизовывают из кипящего ксилола.

Свойства. Блестящие красные таблички или листочки. Кристаллизуется в виде ромбоэдров. D 4,39. Т. пл. 141,8°; т. кип. 403°. Растворим в воде, спирте, эфире, сероуглероде и других органических растворителях. Плохо растворим в концентрированной соляной кислоте. На воздухе постепенно разлагается на иод и As_2O_3

Литература. Karantassis T., Bull. Soc. chim. France, (4) **37**, 853 (1925); Montignie E., Bull. Soc. chim. France, (5) **38**, 542 (1941); Wiggers, Lehrbuch von Graham-Otto, 5 Aufl., II, 462; Cowley, Catford, Pharm. J., **21**, 131; C., **1905**, II, 809.

ДВУИОДИСТЫЙ МЫШЬЯК (ДИИОДИД МЫШЬЯКА)

AsJ_2

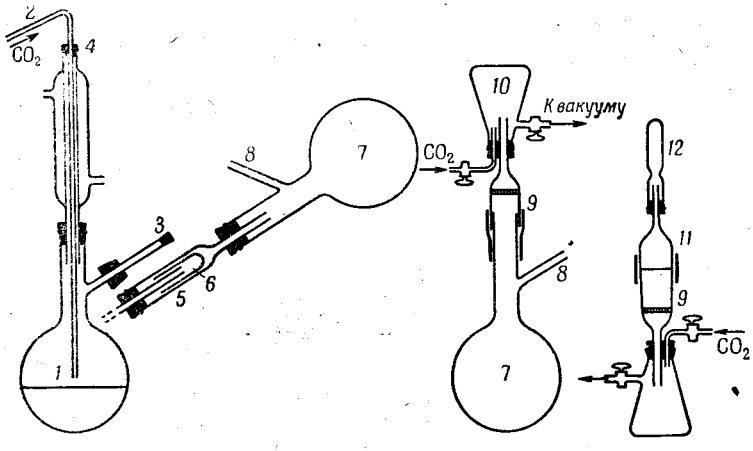
$$As + 2J = AsJ_2$$
$$74{,}91 \quad 253{,}82 \quad 328{,}73$$

В реторте на песчаной бане в атмосфере водорода нагревают 1 часть мышьяка с 2 частями иода в течение 2 час. На холодных частях реторты осаждается AsJ_2.

С лучшими результатами этот препарат можно получить, пользуясь следующим методом.

Смесь 20 *г* иода с равным количеством растертого в порошок мышьяка нагревают в закрытой трубке. Из последней предварительно многократной откачкой и заполнением дву-

окисью углерода удаляют весь воздух; затем трубку запаивают в атмосфере двуокиси углерода. Нагревают ее в наклонном положении в течение 7 час. при 240°; в таком же положении дают ей остыть, чтобы продукт реакции собрался и затвердел в одном ее конце. Для перекристаллизации отламывают часть трубки, содержащую продукт реакции, и тотчас переносят последний в колбу *1*, составляющую часть изображенной на рис. 183 установки.



Р и с. 183. Очистка двуиодистого мышьяка.

Эту колбу предварительно заполняют через трубку *2* двуокисью углерода, не содержащей воздуха и высушенной над фосфорным ангидридом. Колба *1* емкостью около 300—400 *мл* содержит приблизительно 150 *мл* безводного ксилола. Сначала закрывают пробкой отверстие трубки *3*, а пробку *4* вставляют в муфту холодильника неплотно. Затем смесь кипятят при пропускании двуокиси углерода до перехода AsJ_2 в раствор. После полного растворения пробку *4* вдвигают плотно, а пробку *3* вынимают и присоединяют форштос *5*, содержащий складчатый фильтр *6* из плотной фильтровальной бумаги. Затем при непрерывном пропускании двуокиси углерода присоединяют колбу *7*; когда эта колба через 5 мин. заполнится двуокисью углерода, раствор, медленно наклонив всю установку, переливают через фильтр *6* в колбу *7*. Раствор необходимо поддерживать в состоянии кипения. После этого трубку *8* подключают к источнику двуокиси углерода, а пробку с форштосом *5* и колбу *1* отделяют. Смеси дают остыть в токе двуокиси углерода, в результате выделяется AsJ_2 в виде длинных красных призм.

Для отделения этих кристаллов на горло колбы *7* надевают снаружи цилиндрический фильтр *9* из иенского не слишком тонкопористого стекла с колбой для отсасывания *10*. При этом через отводную трубку и через пробку также пропускают двуокись углерода. Заполнив через трубку *8* всю установку этим газом, кристаллы AsJ_2 пересыпают, опрокинув колбу на пластинку из иенского стекла, и отсасывают в токе двуокиси углерода. После этого их высушивают в токе последней. Перенесение продукта реакции должно также осуществляться в токе двуокиси углерода без доступа влаги из воздуха. Для этого выключают насос, заполняют всю установку двуокисью углерода, быстро отнимают колбу *7* и заменяют ее форштосом *11* такого диаметра, что его можно соединить с фильтром *9* и герметически уплотнить при помощи широкой резиновой трубки (отрезка велосипедной камеры). В это время снизу снова пропускают двуокись углерода. К другому концу форштоса можно присоединять предварительно подобранные трубочки *12* для хранения препарата, в которые после их заполнения углекислым газом можно пересыпать AsJ_2; затем трубки запаивают.

Свойства. Красные призмы. Т. пл. 128—130°. На воздухе чрезвычайно легко разлагается. В воде разлагается с образованием мышьяка и AsJ_2.

Литература. K a r a n t a s s i s T., Bull. Soc. chim. France, (4) **37**, 853 (1925); S c h l e n k W., Liebigs Ann. **394**, 218 (1912); V a n i n o L., Handb. d. präp. Chem., Bd. I, 3 Aufl., Stuttgart, 1925, S. 228.

МЫШЬЯКОВАЯ КИСЛОТА

H_3AsO_4

$$\underset{197,82}{As_2O_3} + 2\underset{126,04}{HNO_3} + 3H_2O = \underset{76,02}{N_2O_3} + 2\underset{301,88}{H_3AsO_4}\cdot{}^1/_2H_2O$$

В колбе со шлифом нагревают 100 *г* As_2O_3 со 100 *мл* концентрированной HNO_3 (*D* 1,38), которую медленно приливают из капельной воронки. Образующиеся окислы азота лучше всего пропускать в концентрированную серную кислоту с получением нитрозилсерной кислоты. Когда образование окислов азота прекращается, жидкость сливают с нерастворившегося остатка и выпаривают досуха. Остаток растворяют в небольшом количестве воды, раствор фильтруют через стеклянную пористую пластинку и снова упаривают до тех пор, пока погруженный в жидкость термометр не покажет температуру 130°. Раствору мышьяковой кислоты, имеющему на холоду приблизительно консистенцию меда, дают кристаллизоваться в ледяном шкафу (в эксикаторе над серной кис-

лотой). При этом выделяются красивые прозрачные кристаллы состава $H_3AsO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$. Проводя кристаллизацию при температуре —30° удается выделить еще и другой гидрат, соответствующий формуле H_7AsO_6, но для этого необходимо выдержать раствор в течение нескольких суток при температуре —30°. При более сильном упаривании раствора (когда температура кипения, измеренная в растворе, достигает 175°) выделяется $As_2O_5 \cdot {}^5/_3H_2O$.

Свойства. Все гидраты при нагревании выше 250—300° теряют воду и переходят в As_2O_5.

$H_3AsO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$—большие прозрачные гигроскопичные кристаллы.

$As_2O_5 \cdot {}^5/_3H_2O$—мутная зернистая кристаллическая масса.

Литература. Simon A., Thaler E., Z. anorg. Chem., **161**, 143 (1927); 246, 19 (1941).

АРСЕНАТ АММОНИЯ

$(NH_4)_3AsO_4$

$$\underset{141,93}{H_3AsO_4} + \underset{51,09}{3NH_3} = \underset{193,02}{(NH_4)_3AsO_4}$$

Возможно более концентрированный водный раствор мышьяковой кислоты насыщают газообразным аммиаком, после чего тотчас же выделяется арсенат аммония в виде прекрасных кристаллов.

Свойства. $(NH_4)_3AsO_4$ на воздухе выделяет аммиак и переходит в двузамещенную соль. При кипячении водного раствора продукт теряет столько аммиака, что соль в растворе соответствует однозамещенной соли.

ПЯТИСЕРНИСТЫЙ МЫШЬЯК (ДИАРСЕНПЕНТАСУЛЬФИД)

As_2S_5

$$\underset{283,86}{2H_3AsO_4} + \underset{170,45}{5H_2S} = \underset{310,15}{As_2S_5} + 8H_2O$$

Чистый As_2S_5 удается получить путем осаждения его из раствора мышьяковой кислоты лишь при добавке к последнему двойного объема концентрированной соляной кислоты (D 1,19) с последующим пропусканием через охлажденный льдом раствор в течение 1 часа сильного тока сероводорода. Уже при приливании соляной кислоты необходимо хорошо охлаждать раствор во избежание сколько-нибудь заметного нагревания.

Свойства. Продукт немного светлее, чем трисульфид. Распадается при кипячении с водой на As_2O_3, серу и As_2S_3.

СУЛЬФАРСЕНАТ АММОНИЯ (ТИОАРСЕНАТ АММОНИЯ)

$(NH_4)_3AsS_4$

$$\underset{310,15}{As_2S_5} + \underset{204,45}{3(NH_4)_2S} = \underset{514,58}{2(NH_4)_3AsS_4}$$

As_2S_5 растворяют в избытке $(NH_4)_2S$ при умеренном нагревании и раствор энергично встряхивают с горячим спиртом. При охлаждении выделяются бесцветные кристаллы соли. Их отфильтровывают на нуче и промывают спиртом.

Свойства. Призмы. На воздухе окрашивается в желтый цвет, но только с поверхности. Плавится при нагревании и разлагается на As_2S_3, серу и сульфид аммония.

СУРЬМА

Sb

Сурьму наивысшей чистоты можно получить восстановлением Sb_2O_5 цианистым калием. Для этого смешивают равные части сухой Sb_2O_5 и чистейшего KCN и смесь нагревают в фарфоровом тигле до плавления. Температуру повышают до плавления металла. По охлаждении королек очищают от удерживаемых им примесей кипячением в воде и еще раз расплавляют его.

Свойства. Т. пл. 630°; т. кип. 1635°. Хрупкий металл. Растирается в порошок. Имеет синевато-белый блеск. D 6,684. В плавиковой, соляной и серной кислотах нерастворим. Растворим в смеси азотной и винной кислот и в царской водке. Кристаллизуется в виде ромбоэдров.

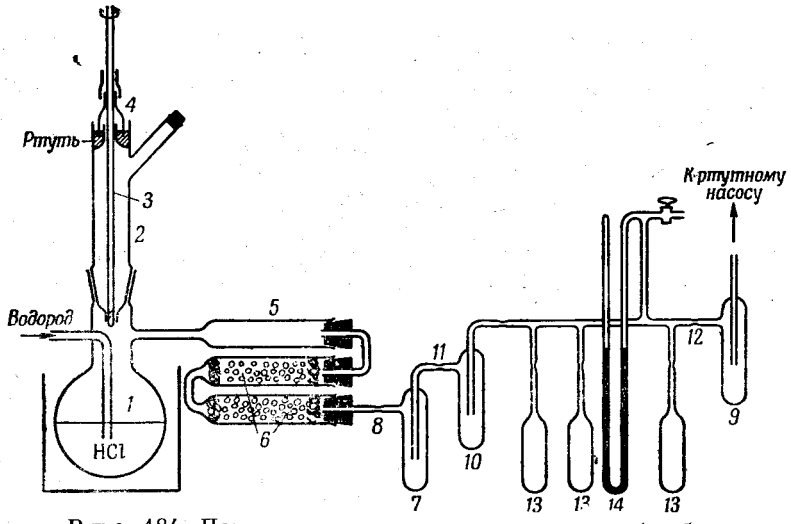
СУРЬМЯНИСТЫЙ ВОДОРОД (СТИБИН)

SbH_3

I. $$\underset{316,48}{Mg_3Sb_2} + \underset{218,80}{6HCl} = \underset{249,56}{2SbH_3} + \underset{285,69}{3MgCl_2}$$

20 *г* тонкоизмельченной сурьмы смешивают с 40 *г* порошкообразного магния и на жестяном желобке длиной 70 *см*, вставленном в железную трубку диаметром 25 *мм*, смесь нагревают в токе водорода. Когда трубка накалится, пламя гасят и трубке дают охладиться в токе этого же газа. Смесь металлов следует подвергнуть только спеканию, но не сплавлению. Содержимое трубки просеивают и крупные частицы подвергают вновь измельчению. Серо-черный порошок должен проходить через сито с отверстиями ${}^1/_2$ *мм*. Разложение осуществляют внесением порошка в кислоту (но не наоборот). Эту операцию можно проделать с небольшими количествами таким же образом,

как это было описано при изложении синтеза AsH_3 (стр. 291). В сосуд для получения газа вливают кислоту, а сплав магния с сурьмой вносят в боковую колбочку. Поворачивая последнюю и постукивая по ней, порошок пересыпают в колбу так же, как это было рекомендовано для введения NH_4Br при описании метода получения AsH_3 (стр. 291). Однако лучше пользоваться автоматически подающим прибором, действие которого становится понятным при рассмотрении рис. 184. В колбу *1*



Р и с. 184. Получение сурьмянистого водорода (стибина).
1—колба; *2*—сосуд с порошкообразной смесью сурьмы с магнием; *3*—эбонитовый стержень; *4*—ртутный затвор; *5*—пустая трубка, опудренная фосфорным ангидридом; *6*—осушительная трубка с фосфорным ангидридом и стеклянными бусами; *7, 9, 10, 13*—ловушки; *8, 11, 12*—места для запаивания; *14*—ртутный манометр.

вставлен сосуд *2*, содержащий порошкообразную смесь сурьмы с магнием. В середине этого сосуда медленно вращается эбонитовый стержень *3* (размером с толстую вязальную спицу), изолированный от внешней атмосферы ртутным затвором *4*. На нижнем, немного конически суженном конце этого стержня имеется винтовая нарезка в несколько ниток. При правильном направлении вращения этого стержня порошок равномерно ссыпается в находящуюся в колбе разбавленную HCl (*D* 1,06), температуру которой понижают охлаждающей смесью. Соляную кислоту предварительно кипятят и переливают в колбу, а затем из установки вытесняют воздух током водорода. Пустую трубку 5 опудривают внутри фосфорным ангидридом, а в сушильные трубки *6* помещают смесь фосфорного ангидрида и стеклянных бус. Высушенный таким образом газ вымораживают в ловушке *7* жидким воздухом. Газ содержит около 15% SbH_3. По окончании выделения газа (это выделение, продолжающееся несколько часов, легко можно отрегулировать, подобрав надлежащим образом число оборотов подающего механизма) весь SbH_3 вытесняют током водорода из колбы *1* в ловушку *7*, запаивают в точке *8* правую часть установки и затем создают в ней вакуум. После оттаивания продукта в ловушке его разгоняют, собирая небольшой первый погон в ловушке *9*, а главную фракцию в ловушке *10*. Затем запаивают трубки в точках *11* и *12* и отгоняют продукт в ампулы *13*, следя по манометру *14* за величинами давления пара. Температура его кипения лежит в пределах 65—75°.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Глиняная ячейка закрыта резиновой пробкой с тремя отверстиями. Через среднее отверстие пробки пропущен стержень из сурьмы, являющийся катодом, а через другие отверстия вставлены термометр и газоотводная трубка. Ячейка вместе с платиновой пластинкой, служащей анодом, погружена в большой стеклянный сосуд. Ячейка и стеклянный сосуд наполнены 4 н. серной кислотой. Всю установку охлаждают льдом. Плотность тока составляет 5 $a/дм^2$ поверхности катода. Очистку газа осуществляют, как указано выше.

Свойства. Газ, легко разлагающийся с выделением тепла (взрывоопасен!). Колбы, наполненные SbH_3, можно запаивать лишь при промежуточном включении длинных капилляров или же их можно запаивать непосредственно, разумеется, только после полной конденсации SbH_3 жидким воздухом. Т. кип. —18°; т. пл. —91°. Уже непосредственно выше точки кипения происходит медленный распад на элементы. Чрезвычайно ядовитое соединение. 5 объемов воды растворяют 1 объем SbH_3. Мол. вес 124,78.

Литература. Reckleben H., Güttig A., Z. anal. Chem., 49, 73 (1910); Paneth F., Z. Elektrochem., 26, 453 (1920); Sand H. J., Weeks E. J., Worell St. W., J. Chem. Soc. (London), **123**, 456 (1923); Wekks H. J. S., Rec. trav. Chim., **43**, 649 (1924); **44**, 201, 795 (1925).

ТРЕХХЛОРИСТАЯ СУРЬМА (ТРИХЛОРИД СУРЬМЫ)

$SbCl_3$

$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3$$
$$243{,}52 \quad 212{,}73 \quad 456{,}26$$

В стеклянную трубку *1* (рис. 185) вносят несколько кусочков чистой сурьмы и через трубку *2* перегонной колбы *3* пропускают ток

сухого хлора. Трубка *1* закреплена немного наклонно по отношению к колбе на выстланном асбестом железном желобке. После начала реакции необходимо только время от времени добавлять в трубку свежие кусочки сурьмы, для чего вынимают неплотно вставленную пробку *4*. Закупорки трубки опасаться не приходится, так как трихлорид в конце трубки *1*, где она имеет диаметр не более 8 *мм* вследствие присоединения хлора, остается в жидком состоянии. После накопления в колбе достаточного количества сырого хлорида пропускание хлора прекращают и в колбу вносят еще несколько кусочков сурьмы. Колбу нагревают

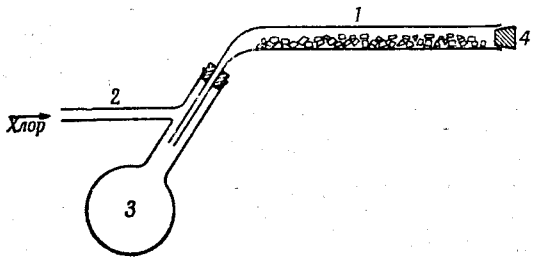


Рис. 185. Получение треххлористой сурьмы.

1—стеклянная трубка (длина прямой ее части около 60 *см*, внутренний диаметр 1,5 *см*, в суженном месте—0,8 *см*, толщина стенок 1,5—2 *мм*); *2*—трубка; *3*—колба; *4*—пробка.

и под конец добавляют еще немного порошкообразной сурьмы для связывания последних следов $SbCl_5$. Затем $SbCl_3$ очищают перегонкой.

ДРУГОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ

Сурьмяный блеск растворяют в концентрированной соляной кислоте, дают раствору охладиться и отфильтровывают выделившийся $PbCl_2$. Без этой меры предосторожности последующая перегонка жидкости сопровождается очень сильными толчками. Фильтрат переливают в перегонную колбу, закрытую асбестовой пробкой, и нагревают. Первый погон, выкипающий при температуре приблизительно до 215°, отбрасывают. В новый приемник перегоняют $SbCl_3$, окрашенную сначала примесью $FeCl_3$ в желтый цвет. Когда перейдет первая капля бесцветной фракции, снова меняют приемник и собирают отдельно перегоняющуюся с этого момента фракцию.

Чтобы получить особенно хороший препарат, можно затем подвергнуть $SbCl_3$ еще возгонке следующим образом. Перегонную колбу *1* (рис. 186) емкостью 2 *л* ставят на кипящую водяную баню и сверху охлаждают ее током воды. В колбу вносят некоторое количество $SbCl_3$. Когда на верхней холодной стенке колбы осядет достаточное количество прекрасных длинных кристаллов и в колбе уже не останется неизменившегося $SbCl_3$, всей установке дают охладиться, не дотрагиваясь до нее, и затем вытряхивают легко отделяющиеся кристаллы в присоединенную колбу *2*. Разумеется, вся установка должна быть тщательно высушена.

Свойства. Мол. вес 228,1. Бесцветное соединение; после возгонки—длинные прекрасные ромбические кристаллы. Т. пл. 73,3°; т. кип. 223,0°. Гигроскопична, дымит на воздухе; оказывает сильно разъедающее действие. В небольшом количестве воды растворима. В большом количестве воды подвергается гидролизу

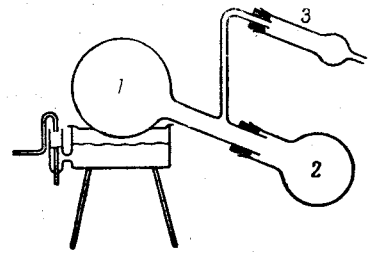


Рис. 186. Очистка возгонкой треххлористой сурьмы.

1—перегонная колба; *2*—колба для кристаллов; *3*—осушительная трубка.

с образованием SbOCl. Растворима в холодном спирте, сероуглероде и эфире, а также в растворах хлоридов щелочных металлов с образованием солей гексахлоросурьмяной кислоты. D 1,340. Применяется для воронения железных изделий. Высокая криоскопическая константа (18,4) и хорошая растворяющая способность в отношении многих веществ позволяют пользоваться $SbCl_3$ в качестве растворителя, весьма подходящего для определения молекулярных весов.

Литература. Hensgen P., Rec. trav. chim., 9, 301 (1890).

ПЯТИХЛОРИСТАЯ СУРЬМА (ПЕНТАХЛОРИД СУРЬМЫ)

$SbCl_5$

$$\underset{228,13}{SbCl_3} + \underset{70,91}{Cl_2} = \underset{299,02}{SbCl_5}$$

В колбе Клайзена со шлифами расплавляют $SbCl_3$. Один шлиф снабжен газоподводящей трубкой, через которую пропускают хлор. После насыщения жидкости хлором трубку заменяют капилляром и из колбы, присоединив ее к вакуумному насосу, эвакуируют газы. Для удаления избытка хлора через колбу пропускают высушенный над фосфорным ангидридом воздух и после этого отгоняют продукт реакции при 14 *мм* рт. ст. При таком давлении $SbCl_5$ перегоняется при 68° (выход 85%).

Свойства. Бесцветная сильно дымящая на воздухе жидкость. Т. кип. (при 760 *мм* рт. ст.) около 140° (с разложением). D^{20} 2,346. Образует с небольшим количеством воды гидраты $SbCl_5 \cdot H_2O$ и $SbCl_5 \cdot 4H_2O$. При добавлении значительного количества воды происходит гидролиз с образованием Sb_2O_5.

ХЛОРОКИСЬ СУРЬМЫ (ХЛОРИСТЫЙ АНТИМОНИЛ)

SbOCl

$$\underset{228,13}{SbCl_3} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{173,22}{SbOCl} + \underset{72,93}{2HCl}$$

К 100 *г* $SbCl_3$ приливают 70 *мл* воды, смесь хорошо перемешивают и оставляют на несколько суток. Выделившиеся кристаллы отсасывают на нуче, отжимают, промывают эфиром и высушивают.

Свойства. Бесцветные кристаллы или кристаллический порошок. В соляной кислоте, винной кислоте и сероуглероде растворимы. При добавлении воды происходит гидролиз с образованием Sb_2O_3.

Литература. Сабанеев А., *Z.* f. Chem., **14**, 206 (1871).

ГЕКСАХЛОРОСУРЬМЯНАЯ КИСЛОТА

$HSbCl_6$

$$\underset{291,52}{Sb_2O_3} + \underset{291,76}{8HCl} + \underset{141,82}{2Cl_2} + \underset{108,12}{6H_2O} = \underset{833,18}{2HSbCl_6 \cdot 4{,}5H_2O}$$

Сурьмянистый ангидрид Sb_2O_3 растворяют в двойном количестве концентрированной соляной кислоты и через раствор пропускают хлор до насыщения. Раствор, после того как он приобретает зеленовато-желтый цвет, немного упаривают на водяной бане, пропускают через него хлористый водород и затем оставляют на ночь при 0° для кристаллизации в чашке, помещенной в эксикатор над серной кислотой (если возможно, кристаллизации способствуют, внося затравочные кристаллы.) Выпавшие кристаллы отделяют на нуче с пористой стеклянной пластинкой и многократно промывают ледяной концентрированной соляной кислотой. Из маточных растворов и промывных вод путем упаривания можно выделить после нового пропускания HCl еще дополнительные количества кристаллов. Полученные фракции кристаллов можно еще многократно перекристаллизовать из концентрированной соляной кислоты (желательно сохранять кристаллы для затравок!).

Свойства. Мол. вес 416,6. Зеленоватые очень гигроскопичные призмы. Выветриваются над концентрированной серной кислотой. В феноле, ацетоне, ледяной уксусной кислоте и в небольшом количестве воды легко растворимы. В большом количестве воды происходит гидролиз. Растворы в спирте и ацетоне имеют нейтральную реакцию.

Литература. Weinland R. F., Schmidt H., *Z.* anorg. Chem., **44**, 37 (1905).

ТРЕХБРОМИСТАЯ СУРЬМА (ТРИБРОМИД СУРЬМЫ)

$SbBr_3$

$$\underset{121,76}{Sb} + \underset{239,75}{3Br} = \underset{361,51}{SbBr_3}$$

Сурьма соединяется с бромом с воспламенением. Для получения трибромида сурьмы можно действовать точно так же, как было указано при изложении синтеза $AsBr_3$ (стр. 293). Для этого насыщенный парами брома ток азота пропускают над порошкообразной сурьмой и продукты реакции улавливают в приемнике. Можно также налить в колбу из иенского стекла, снабженную обратным холодильником, небольшое количество брома и сверху через холодильник всыпать весьма малыми порциями порошкообразную сурьму. При этом колбу следует хорошо охлаждать. К концу реакции добавляют избыток порошкообразной сурьмы и колбу нагревают. Затем содержимое колбы переливают в колбу с саблевидным отростком и $SbBr_3$ перегоняют. Можно также полученный продукт реакции перекристаллизовать из сероуглерода.

Свойства. Белая кристаллическая масса. Т. пл. 97°; т. кип. 288°. Гигроскопичное вещество. При взаимодействии с водой подвергается гидролизу. *D* 4,148. $SbBr_3$ кристаллизуется в ромбической системе.

ТРЕХИОДИСТАЯ СУРЬМА (ТРИИОДИД СУРЬМЫ)

SbJ_3

$$\underset{121,76}{Sb} + \underset{380,73}{3J} = \underset{502,49}{SbJ_3}$$

Концентрированный раствор иода в сероуглероде нагревают с тонко измельченной сурьмой с обратным холодильником до исчезновения окраски иода. Зеленовато-желтый раствор отфильтровывают от непрореагировавшей сурьмы и упаривают в вакуум-эксикаторе, причем SbJ_3 выделяется в виде красных листочков. После этого продукт реакции возгоняют в токе двуокиси углерода. Он перегоняется в пределах 180—200°.

Свойства. Красные листочковидные кристаллы. На воздухе окрашиваются в желтый цвет в связи с образованием оксииодида. В расплавленном состоянии SbJ_3 имеет вид гранатово-красной жидкости. Пары окрашены в оранжево-красный цвет. Т. пл. 170°; т. кип. 401°. *D* 4,85. Кристаллизуется в ромбоэдрической системе. При взаимодействии с водой происходит гидролиз с образованием оксииодида.

ГЕКСАБРОМОАНТИМОНАТ АММОНИЯ (ГЕКСАБРОМОСТИБИАТ АММОНИЯ)

$(NH_4)_2SbBr_6$

$$SbBr_4 + 2NH_4Br = (NH_4)_2SbBr_6$$
441,42 195,92 637,34

4,9 *г* NH_4Br растворяют при слабом нагревании в 50 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты (48%-ной) и смесь охлаждают. При этом часть NH_4Br выпадает в очень тонкодисперсном состоянии, однако при медленном приливании 50 *мл* концентрированной серной кислоты (и охлаждении) он снова переходит в раствор. Смесь обрабатывают раствором 9 *г* $SbBr_3$ и 0,65 *мл* брома в 10 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты. $(NH_4)_2SbBr_6$ выпадает в осадок почти количественно; его отсасывают, трижды промывают 4 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты и высушивают в вакуум-эксикаторе над едким кали. Сушка, обычно требующая 2 суток, сопровождается выделением брома, и препарат при этом приобретает грязный оливково-зеленый цвет. По истечении указанного времени состав препарата соответствует приблизительно формуле $(NH_4)_2SbBr_{5,4}$. При более длительном высушивании цвет становится более светлым вследствие дальнейшего выделения брома. Для полного бромирования вещество выдерживают в эксикаторе в течение 1 дня в атмосфере брома над концентрированной серной кислотой. Избыток брома удаляют путем откачивания; после этого препарат оказывается чистым и соответствует формуле $(NH_4)_2SbBr_6$.

Свойства. Кристаллизуется в октаэдрах глубокого черного цвета, устойчивых в сухом воздухе. Влага вызывает гидролитическое разложение. Вещество растворимо в 2 н. соляной кислоте и может быть перекристаллизовано из концентрированной бромистоводородной кислоты с потерей брома.

Кристаллизуется по типу K_2PtCl_6.

Литература. Ephraim F., Weinberg S., Ber. dtsch. chem. Ges., **42**, 4450 (1909); Jensen K. A., Z. anorg. Chem., **232**, 193 (1937); **252**, 317 (1944); Shnell W. D., дипломная работа, Freiburg, 1952.

СУРЬМЯНИСТЫЙ АНГИДРИД (ТРЕХОКИСЬ СУРЬМЫ)

Sb_2O_3

$$2SbCl_3 + 3H_2O = Sb_2O_3 + 6HCl$$
456,26 54,06 291,52 218,82

Треххлористую сурьму $SbCl_3$ растворяют в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты и раствор разбавляют водой. Образовавшийся осадок многократно промывают водой с декантацией. Затем его кипятят несколько раз с разбавленным аммиаком до получения отрицательной реакции на присутствие в растворе галогена. Осадок промывают еще несколько раз водой с декантацией, промывают на фильтре и высушивают. Sb_2O_3 можно получить также и путем гидролиза других соединений сурьмы.

Свойства. Белый порошок, кристаллизуется в ромбической системе. В вакууме или в токе индифферентного газа возгоняется при температуре слабокрасного каления. Плохо растворим в воде. Т. кип. 1456°; т. пл. 655°. *D* 5,67.

Литература. Vanino L., Handb. d. präp. Chem., II Aufl., Stuttgart, 1925, S. 229.

СУРЬМЯНЫЙ АНГИДРИД (ПЯТИОКИСЬ СУРЬМЫ)

Sb_2O_5

I. $$2HSbCl_6 + 5H_2O = Sb_2O_5 + 12HCl$$
671,00 90,10 323,52 437,64

Необходимый исходный продукт для получения сурьмы наивысшей чистоты Sb_2O_5 образуется при гидролизе гексахлоросурьмяной кислоты. Эту кислоту растворяют в небольшом количестве дважды дистиллированной воды и холодный раствор разбавляют добавочным количеством воды. Осаждение завершают путем приливания раствора аммиака наивысшей чистоты и смесь нагревают на водяной бане до тех пор, пока осадок Sb_2O_5 не отстоится. Затем раствор декантируют и осадок многократно промывают чистейшей водой с декантацией. Под конец осадок отсасывают на бумажном фильтре, еще раз промывают и высушивают в чашке путем нагревания на водяной бане.

II. $$2SbCl_5 + 5H_2O = Sb_2O_5 + 10HCl$$
598,10 90,10 323,52 364,70

$SbCl_5$ выливают в 20—25-кратное количество холодной воды. Через несколько часов осадок отфильтровывают и промывают холодной водой. Затем его высушивают при 275° до постоянного веса.

III. Еще один метод получения основан на осаждении раствора антимоната калия азотной кислотой и основательном промывании и высушивании осадка, как это было указано выше.

Свойства. Мелкий светложелтый порошок, плохо растворимый в воде. *D* 3,78. При нагревании выше 300° теряет кислород и постепенно переходит в Sb_2O_4. Новые исследования показали, что состав образующегося

препарата не вполне соответствует формуле Sb_2O_5; препарат всегда содержит еще некоторое количество воды. При длительном нагревании состав соответствует формуле $Sb_2O_5 \cdot SbOOH$. Не доказано даже, что чистый Sb_2O_5 вообще существует.

Литература. Dihlström K., Westgren A., Z. anorg. Chem., **235**, 153 (1937); **239**, 57 (1938).

ЧЕТЫРЕХОКИСЬ СУРЬМЫ (ДИАНТИМОНИЙТЕТРАОКСИД)

Sb_2O_4

$$2Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4 + O_2$$
$$647{,}04 \qquad 615{,}04$$

Четырехокись сурьмы получают прокаливанием Sb_2O_5 в платиновом тигле при 800—900° в течение около 14 суток. По другому методу Sb_2O_4 можно получить из Sb_2O_3 кипячением с азотной кислотой, выпариванием и прокаливанием, как указано выше.

Свойства. Мельчайшие блестящие кристаллы. При нагревании окрашиваются в желтый цвет. Не плавятся. При повышенных температурах распадаются на Sb_2O_3 и кислород. D 3,9. В воде, разбавленных кислотах и щелочах практически не растворимы. Растворимы в горячей концентрированной соляной и концентрированной серной кислотах.

Литература. Dihlström K., Westgren A., Z. anorg. Chem., **235**, 153 (1937); **239**, 57 (1938).

СУЛЬФАТ СУРЬМЫ

$Sb_2(SO_4)_3$

$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$291{,}52 \qquad 294{,}27 \qquad 531{,}70 \qquad 54{,}06$$

Сурьмянистый ангидрид растворяют в горячей концентрированной H_2SO_4. По охлаждении выделяются длинные иглы $Sb_2(SO_4)_3$ с шелковистым блеском. Их отсасывают на фильтре со стеклянной пористой пластинкой и высушивают на глиняной тарелке. Это вещество может быть освобождено от удерживаемой им серной кислоты промыванием ксилолом. Промывание продолжают до тех пор, пока промывная жидкость при встряхивании с водой не будет больше обладать кислой реакцией. При этом, правда, утрачивается кристаллическая форма, но зато получается очень чистая соль.

Свойства. Бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Холодная вода разлагает соль с образованием основного сульфата. При кипячении с водой гидролиз протекает до конца.

Литература. Metzl S., Z. anorg. Chem., **48**, 143 (1906).

АНТИМОНИЛСУЛЬФАТ

$(SbO)_2SO_4$

$$Sb_2(SO_4)_3 + 2H_2O = (SbO)_2SO_4 + 2H_2SO_4$$
$$531{,}70 \qquad 36{,}04 \qquad 371{,}59 \qquad 196{,}18$$

Сульфат сурьмы обливают десятикратным количеством воды и после основательного перемешивания на холоду оставляют стоять на ночь. Осадок отсасывают и высушивают при 100°.

Свойства. Белый порошок, нерастворимый в воде, но растворимый в разбавленных кислотах.

Литература. Metzl S., Z. anorg. Chem., **48**, 148 (1906).

СУЛЬФОАНТИМОНАТ НАТРИЯ (ТИОАНТИМОНАТ НАТРИЯ)

$Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$

$$Sb_2S_3 + 8NaOH + 6S = 2Na_3SbS_4 + Na_2SO_4 + 4H_2O$$
$$339{,}70 \qquad 320{,}08 \qquad 192{,}40 \qquad 638{,}02 \qquad 142{,}06 \qquad 72{,}08$$

I. 15 *г* $SbCl_3$ растворяют в 60 *мл* разбавленной соляной кислоты. В случае образования осадка в результате гидролиза добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты до тех пор, пока не получится прозрачный раствор. В раствор пропускают сероводород и осадок Sb_2S_3 отфильтровывают. Его переносят в 60 *мл* 20%-ного раствора NaOH, добавляют 6 *г* серы (серного цвета или измельченной в порошок серы) и кипятят при непрерывном перемешивании до тех пор, пока оранжево-красная окраска не перейдет в желтую. Испаряющуюся при кипячении воду время от времени пополняют. Раствор отфильтровывают через складчатый фильтр и упаривают до начала кристаллизации. Если при этом раствор мутнеет, то к нему добавляют несколько капель 20%-ного раствора едкого натра до осветления. После полного охлаждения выделившиеся кристаллы отделяют на нуче, промывают небольшим количеством спирта и высушивают в эксикаторе над негашеной известью, к которой прибавлено несколько капель раствора сернистого аммония. Маточные растворы можно подвергнуть дальнейшему упариванию. Препарат можно еще лучше очистить путем перекристаллизации из воды, к которой добавлено несколько миллилитров раствора едкого натра.

Другие методы получения. II. 26 *г* CaO гасят горячей водой, растирают с 80 *мл* воды в кашицу и добавляют к раствору 70 *г* кристаллической соды в 250 *мл* воды. Смесь кипятят в течение несколь-

ких минут в железной чашке, добавляют к ней 36 *г* тонкоизмельченного сурьмяного блеска и 7 *г* порошкообразной серы и снова кипятят до исчезновения серой окраски сурьмяного блеска, периодически возмещая испарившуюся воду. Затем смесь процеживают через полотно, остаток еще раз кипятят со 100—150 *мл* воды и упаривают его до кристаллизации, как указано выше. III. Хорошо приготовленную смесь 36 *г* сурьмяного блеска с 43 *г* безводного сульфата натрия и 16 *г* тонкоизмельченного древесного угля сплавляют в глиняном тигле. Тигель должен быть наполнен примерно наполовину и вся смесь покрыта слоем угольного порошка. Смесь спокойно сплавляют приблизительно в течение 10 мин., расплав выливают на жестяную пластинку и после охлаждения измельчают его в порошок. Порошок кипятят в течение получаса с 7 *г* серного цвета и 300 *мл* воды. После фильтрования раствор подвергают упариванию до кристаллизации так, как указано выше.

Синоним. Соль Шлиппе.

Свойства. Светложелтые крупные тетраэдрические кристаллы, легко выветривающиеся на воздухе. Мол. вес $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ 481,14.

Литература. v. Schlippe C. F., Schweiggers Journ. of Chemie, **33**, 320 (1821); Riesenfeld E., Anorganisch-chemisches Praktikum, Leipzig, 1930, S. 238; Biltz H., Biltz W., Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie, Leipzig, 1920, S. 133; Kirchhof F., Z. anorg. Chem., **112**, 67 (1920).

ВИСМУТ

Bi

МЕТАЛЛ НАИВЫСШЕЙ ЧИСТОТЫ

250 *г* возможно более чистого основного нитрата висмута растворяют в точно вычисленном количестве концентрированной азотной кислоты (*D* 1,5) и отсасывают раствор от остатка. Последний промывают водой, подкисленной азотной кислотой. К раствору в 3—4-литровой колбе приливают воду как раз до того момента, когда должна уже образоваться устойчивая муть. После этого при перемешивании мешалкой раствор подщелачивают аммиаком, разбавляют его до 2 *л* и при перемешивании добавляют избыток свежего раствора сернистого аммония. После нескольких часов перемешивания сернистый висмут отфильтровывают, основательно промывают, добавляют к нему чистой разбавленной соляной кислоты и перемешивают смесь в течение 6 час. Затем раствор фильтруют, еще раз обливают чистейшей разбавленной соляной кислотой и продолжают перемешивание в течение 24 час. В течение этого времени кислоту возобновляют 6 раз.

После многократного приливания чистой воды с декантацией осадок отсасывают, отмывают водой до нейтральной реакции и, наконец, отсасывают досуха. Остаток высушивают на водяной бане и растворяют в концентрированной азотной кислоте. Раствор кипятят до исчезновения красных паров, разбавляют небольшим количеством воды и отфильтровывают выделившуюся серу. Затем раствор выпаривают досуха. Сухой порошок растирают с водой и вносят в двухлитровую склянку со стеклянной пробкой. Добавляют избыток едкого натра наивысшей чистоты и смесь встряхивают механическим способом. Вновь фильтруют и повторяют обработку щелочью до тех пор, пока отсасываемая щелочь не будет давать отрицательную реакцию на ион SO_4^{2-}. Осадок промывают, растворяют очищенную таким образом Bi_2O_3 в разбавленной азотной кислоте и обрабатывают раствор при механическом встряхивании таким количеством дестиллированной воды, чтобы весь висмут выпал как основной нитрат. Осадок снова растворяют в азотной кислоте и повторно осаждают водой. Наконец, осадок растворяют в 8%-ной кипящей азотной кислоте, приливают равное по весу количество концентрированной азотной кислоты и ставят для кристаллизации на лед. Из маточного раствора получают путем упаривания еще дополнительные количества соли. Процесс очистки обеих фракций повторяют и нитрат прокаливают до образования окиси. Окись висмута восстанавливают после этого чистейшим цианистым калием в фарфоровом тигле. Полученный металл переплавляют еще два раза с цианистым калием.

Дальнейшую очистку можно провести методом электролиза в азотнокислом растворе. Висмут осаждают на платиновом электроде.

Свойства. Хрупкий металл с желтоватым блеском. Растирается в порошок. Т. пл. 271°; т. кип. 1560°. *D* 9,80. Ат. вес. 209,0. Нерастворим в соляной кислоте, растворим в азотной кислоте.

Литература. Hönigschmid O., Birckenbach L., Z. Elektrochem., **26**, 403 (1920); Löwe J., Z. anal. Chem., **22**, 498 (1883); Schneider R., J. prakt. Chem., **50**, 461 (1894); Mylius F., Z. anorg. Chem., **96**, 237 (1916); Classen A., Ber. dtsch. chem. Ges., **23**, 938 (1890).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ВИСМУТ (ТРИХЛОРИД ВИСМУТА)

$BiCl_3$

$$\underset{418{,}00}{2Bi} + \underset{212{,}73}{3Cl_2} = \underset{630{,}73}{2BiCl_3}$$

Лодочку с висмутом нагревают в трубке из тугоплавкого стекла в электрической печи. При помощи двухходового крана можно пропускать через эту трубку чистый азот или хлор. Сначала вытесняют азотом воздух, высушивают установку путем пропускания азота

при нагревании, переключают кран на хлор и повышают температуру до возникновения реакции. $BiCl_3$ возгоняется на холодных местах стенок трубки, которые целесообразно охлаждать надвинутой на трубку охлаждающей рубашкой или влажной фильтровальной бумагой, которой обертывают трубку. Когда приблизительно через час образование $BiCl_3$ заканчивается, хлор вытесняют азотом и хлорид быстро переносят в сосуд для хранения (Хёнигшмидт описал особое приспособление, служащее для этой цели).

Другой метод получения основан на растворении Bi_2O_3 в соляной кислоте, выпаривании досуха и перегонке остатка в токе двуокиси углерода.

Свойства. Мол. вес. 315,4. Бесцветные кристаллы. Т. кип. 461°. Т. пл. 224°. *D* 4,75. Растворим в спирте и в соляной кислоте. При действии воды происходит гидролиз с образованием BiOCl. На воздухе $BiCl_3$ расплывается.

Литература. Hönigschmid O., Birckenbach L., Z. Elektrochem., 26, 403 (1920).

ДВУХЛОРИСТЫЙ ВИСМУТ (ДИХЛОРИД ВИСМУТА) $BiCl_2$

$$Bi + Hg_2Cl_2 = BiCl_2 + 2Hg$$
$$209{,}00 \quad 472{,}13 \quad 279{,}91 \quad 401{,}22$$

Эквимолекулярную смесь Hg_2Cl_2 с измельченным в порошок висмутом нагревают в запаянной трубке в течение 2 час. до 250°.

Свойства. Микроскопические черные кристаллики, нерастворимые в органических растворителях. Т. пл. 163°. При 300° разлагаются с образованием висмута и $BiCl_3$. На воздухе при нагревании образуются Bi_2O_3, BiOCl и хлор. При взаимодействии с водой разлагается с образованием BiOCl, висмута и HCl. С иодом образует $BiJCl_2$. *D* 4,86.

Литература. Montignie E., Bull. Soc. chim. France, (5) 4, 588 (1937).

ХЛОРОКИСЬ ВИСМУТА (ОКСИХЛОРИД ВИСМУТА) BiOCl

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$
$$315{,}37 \quad 18{,}02 \quad 260{,}46 \quad 72{,}94$$

3 *г* Bi_2O_3 растворяют в 300 *мл* соляной кислоты (*D* 1,05), раствор нагревают до кипения и приливают к нему 2,5 *л* кипящей воды. Смесь кипятят до тех пор, пока образовавшийся сначала осадок не перейдет снова в раствор, после чего раствор оставляют для охлаждения и кристаллизации. Выделившуюся BiOCl отфильтровывают на нуче.

Свойства. Бесцветный, лишь слабо растворимый в воде кристаллический порошок. *D* 7,72. Кристаллизуется в тетрагональной системе.

Литература. de Schulten A., Bull. Soc. chim. France, (3) 23, 156 (1900).

ТРЕХБРОМИСТЫЙ ВИСМУТ (ТРИБРОМИД ВИСМУТА) $BiBr_3$

$$2Bi + 3Br_2 + 2BiBr_3$$
$$418{,}00 \quad 479{,}49 \quad 897{,}50$$

Для проведения этого синтеза пользуются такой же реакционной трубкой, как и для получения $BiCl_3$. Через промывную склянку с бромом, находящуюся в сосуде с теплой водой,

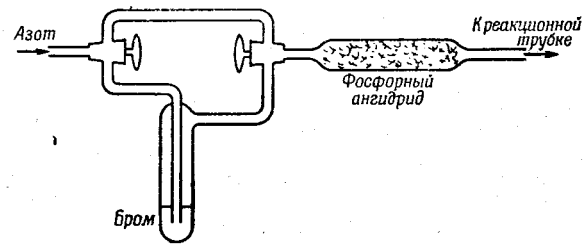


Рис. 187. Получение тока сухих паров брома при синтезе трехбромистого висмута.

пропускают ток азота, высушенного концентрированной серной кислотой. Смесь азота с парами брома пропускают еще через трубку с фосфорным ангидридом. Особое устройство для пропускания газов изображено на рис. 187.

Другой метод получения. В реторте порошок висмута обливают бромом, выдерживают смесь в течение нескольких суток и отгоняют продукт реакции. Можно также висмут с бромом нагревать в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. В обоих случаях продукт для очистки перегоняют в вакууме.

Свойства. Мол. вес 448,8. Оранжево-желтая кристаллическая масса. Т. пл. 218°; т. кип. 441°. *D* 5,7. Вещество гигроскопичное. При взаимодействии с водой образует BiOBr.

Литература. Hönigschmid O., Birckenbach L., Z. Elektrochem., 26, 403 (1920); Meyer V., Liebigs Ann., 264, 122 (1891).

БРОМОКИСЬ ВИСМУТА (ОКСИБРОМИД ВИСМУТА) BiOBr

$$BiBr_3 + H_2O = BiOBr + 2HBr$$
$$448{,}75 \quad 18{,}02 \quad 304{,}92 \quad 161{,}86$$

3 *г* Bi_2O_3 растворяют в 50 *мл* бромистоводородной кислоты (*D* 1,38) и смесь нагревают до кипения. Затем приливают 1,5—1,6 *л* кипящей

воды и кипятят до тех пор, пока образовавшийся сначала осадок не перейдет снова в раствор. BiOBr кристаллизуется при охлаждении на льду. Ее промывают сначала разбавленной бромистоводородной кислотой, затем чистой водой.

Свойства. Бесцветные квадратные кристаллы или бесцветный кристаллический порошок. Очень устойчива; плавится при красном калении. Растворима в концентрированной бромистоводородной кислоте.

ТРЕХИОДИСТЫЙ ВИСМУТ (ТРИИОДИД ВИСМУТА)

BiJ_3

$$\underset{209,00}{Bi} + \underset{380,73}{3J} = \underset{589,73}{BiJ_3}$$

20 *г* иода растирают в ступке с 45 *г* тонкоизмельченного висмута и быстро всыпают смесь в реторту. Смесь нагревают до начала реакции и по окончании последней пропускают через теплую реторту ток двуокиси углерода для вытеснения непрореагировавшего иода. После этого трииодид возгоняют в токе хлора. Небольшие количества препарата можно также получить, нагревая реакционную смесь в небольшой лодочке в трубке из иенского стекла и возгоняя затем образовавшийся BiJ_3 в токе двуокиси углерода.

Другой метод получения. В насыщенном растворе $SnCl_2$ в концентрированной соляной кислоте растворяют возможно большее количество иода. Затем к раствору приливают насыщенный раствор Bi_2O_3 в концентрированной соляной кислоте. Через некоторое время выделяются кристаллы BiJ_3, которые высушивают в вакууме на глиняных тарелках над хлористым кальцием. Наконец, их нагревают в вакууме почти до точки плавления и при сильном нагревании подвергают возгонке.

Свойства. Блестящие темные кристаллы с металлическим блеском, внешне очень похожие на кристаллы иода. Плавятся при температуре немного выше 400°. В спирте, бензоле, толуоле плохо растворимы.

Литература. Birckenbach L., Ber. dtsch. chem. Ges., 40, 1404 (1907); Erdmann H., Anleitung zur Darst. chem. Präp., 1891, S. 43.

ИОДОКИСЬ ВИСМУТА (ОКСИИОДИД ВИСМУТА)

BiOJ

$$\underset{589,73}{BiJ_3} + 2\underset{112,22}{KOH} = \underset{351,91}{BiOJ} + \underset{332,02}{2KJ} + \underset{18,02}{H_2O}$$

При встряхивании BiJ_3 с небольшим количеством разбавленного раствора KOH выделяется BiOJ. Его отсасывают, промывают и высушивают.

Другие методы получения. 20 *г* $Bi(NO_3)_3$ растворяют в 30 *г* ледяной уксусной кислоты и раствор вливают при помешивании в холодный раствор 7 *г* KJ и 10 *г* ацетата натрия в 400 *мл* воды. Когда осадок становится кирпично-красным, его отфильтровывают, промывают и высушивают.

0,25 *г* Bi_2O_3 растворяют в 40 *мл* иодистоводородной кислоты (D 1,2) и разбавляют 6 *л* воды. Раствор нагревают на водяной бане. При этом вскоре выделяется кристаллический осадок BiOJ.

Свойства. Кирпично-красный кристаллический порошок или медно-красные кристаллы. Вода слабо действует на оксииодид висмута даже при нагревании. Плавится при красном калении с частичным разложением.

Литература. de Schulten A., Bull. Soc. chim. France, (3) 157 (1900); Fischer B., Die neueren Arzneimittel, 3 Aufl., S. 20; Francois F., Delwaulle M. L., Bull. Soc. chim. France, (4) 53, 1104 (1933).

ОКСИНИТРИТ ВИСМУТА

$BiONO_2$

$$\underset{485,13}{Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O} + \underset{69,01}{NaNO_2} = \underset{271,02}{BiONO_2} + \underset{126,04}{2HNO_3} + \underset{85,01}{NaNO_3} + 4H_2O$$

48,4 *г* кристаллического нитрата висмута растирают в ступке с 18,2 *г* маннита. Массу растирают до тех пор, пока она не станет вязкой и клейкой. Ее отставляют стоять до тех пор, пока она не сделается столь подвижной, что ее легко можно будет перемешать пестиком. Затем массу обливают 100—300 *мл* воды (не следует ее оставлять долгое время без воды во избежание разложения с выделением двуокиси азота). Когда при перемешивании вся смесь перейдет в раствор, последний фильтруют и добавляют к нему раствор $NaNO_2$; при этом выделяется густая кристаллическая кашица $BiONO_2 \cdot {}^1/_2H_2O$. Эту массу отсасывают и промывают до исчезновения кислой реакции, а затем высушивают на глиняных тарелках.

Свойства. Мол. вес $BiONO_2 \cdot {}^1/_2H_2O$ 280,0. Желтовато-белые кристаллы. При температуре выше 60° теряют NO_2. В вакууме над серной кислотой теряют кристаллизационную воду.

ФОСФАТ ВИСМУТА

$BiPO_4$

$$\underset{485,13}{Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O} + \underset{97,99}{H_3PO_4} = \underset{303,97}{BiPO_4} + \underset{189,06}{3HNO_3}$$

I. Раствор нитрата висмута (полученного, как описано при изложении синтеза $BiONO_2$)

осаждают действием H_3PO_4 или раствора фосфата; осадок отсасывают и промывают.

II. Нагревают 15 *г* $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и 7 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ в большой колбе с небольшим количеством воды и концентрированной азотной кислотой на водяной бане. Затем по каплям приливают воду до тех пор, пока через некоторое время не начнут выделяться микроскопические кристаллики.

Свойства. Препарат, полученный по первому методу, содержит 3 молекулы кристаллизационной воды. По второму методу получается препарат, лишенный кристаллизационной воды. При нагревании не плавится. В воде и разбавленных кислотах растворяется слабо. Даже в кипящей воде не подвергается гидролизу. *D* 6,323. Без воды кристаллизуется в моноклинной системе.

БОРАТ ВИСМУТА

$BiBO_3$

$$4Bi(NO_3)_3 + Na_2B_4O_7 = 4BiBO_3 + 10HNO_3 + 2NaNO_3$$

$(\cdot 5H_2O)$ $(\cdot 10H_2O)$

194,05 38,15 107,13 63,02 17,00

(числа уменьшены в 10 раз)

Раствор нитрата висмута с маннитом, подобный раствору, описанному выше при изложении синтеза $BiONO_2$, осаждают раствором буры. Мелкокристаллический порошок отсасывают, промывают и высушивают.

Свойства. Белый порошок. Вода и даже щелочи на него не действуют. Мол. вес 267,8.

ВИСМУТАТ НАТРИЯ

$NaBiO_3$

а) безводный

$$Bi_2O_3 + 3Na_2O_2 = 2NaBiO_3 + {}^1/_2O_2 + 2Na_2O$$

466,00 234,00 560,00 124,00

Сухую Bi_2O_3 перемешивают с половинным по весу количеством Na_2O_2 и нагревают смесь без доступа влаги и двуокиси углерода сначала быстро до 350°, а затем до более высокой температуры, около 600°, пока не прекратится выделение газа. Охлажденная проба не должна при осторожном внесении ее в воду выделять газ. Расплав измельчают в порошок. В качестве тиглей для этих работ лучше всего применять сосуды из спекшейся магнезии.

Свойства. Желтый порошок. Быстро и энергично окисляет подкисленные растворы сернокислого марганца (II) с образованием перманганата.

б) водный

$$Bi_2O_3 + 6NaOH + 4Br = 2NaBiO_3 + 4NaBr + 3H_2O$$

466,00 240,06 319,66 560,00 411,60 54,06

170 *г* Bi_2O_3 взвешивают в 1,5 *л* 40%-ного раствора NaOH и окисляют при температуре кипения и энергичном перемешивании путем постепенного приливания 300 *г* брома. Образовавшийся бурый осадок отфильтровывают, промывают 40%-ным раствором NaOH и затем взвешивают в 3 *л* воды. Полученную суспензию встряхивают в течение некоторого времени, пока окраска не перейдет из коричневой через светлокоричневую в желтую. После отстаивания осадок фильтруют, вносят в 1,5 *л* 53%-ного раствора NaOH и в течение получаса кипятят с обратным холодильником. Образовавшийся коричневый осадок после отстаивания хорошо фильтруется. После фильтрования его промывают 50%-ным раствором NaOH, вносят еще во влажном состоянии в колбу с 3 *л* воды и встряхивают в течение некоторого времени. Когда желтый осадок отстоится, его отфильтровывают, хорошо промывают водой и, наконец, высушивают на глиняных тарелках. Выход 170 *г*.

Свойства. Желтые тонкие иглы. Содержание воды переменное и доходит до 5 молекул H_2O. Обычно для висмутата принимается формула $NaBiO_3 \cdot 3{,}5H_2O$. Реагирует с кислотами с частичным растворением и образованием высших окислов висмута. Мол. вес 280,0.

Литература. Zintl E., Scheiner K., Z. anorg. Chem., **245**, 32 (1940); Scholder R., Stobbe H., ibid., **247**, 392 (1941).

ВИСМУТАТ КАЛИЯ

$KBiO_3$

$$Bi_2O_3 + 6KOH + 4Br = 2KBiO_3 + 4KBr + 3H_2O$$

466,00 336,66 319,66 592,20 476,08 54,06

165 *г* Bi_2O_3 взвешивают в 1,5 *л* 50%-ного раствора KOH и, как было указано выше при описании синтеза $NaBiO_3$, окисляют при кипячении небольшими порциями брома (всего 500 *г*). Образуется темнофиолетовый осадок. Затем добавляют еще 500 *мл* горячего 40%-ного раствора KOH и через некоторое время отфильтровывают осадок, промывают его 40%-ным раствором KOH, взвешивают в 3—5 *л* воды и в течение известного времени встряхивают. Через несколько часов жидкость с осадка декантируют, яркокрасный осадок промывают холодной водой, отфильтровывают и высушивают в эксикаторе над серной кислотой.

Выход 205 *г* $KBiO_3 \cdot {}^1/_3H_2O$. Мол. вес $KBiO_3$ (безводного) 291,1.

Литература. Scholder R., Stobbe H., Z. anorg. Chem., **247**, 392 (1941).

ЧЕТЫРЕХОКИСЬ ВИСМУТА (ДИВИСМУТТЕТРАОКСИД)

Bi_2O_4

$$\underset{1184,40}{4KBiO_3} + \underset{401,88}{4HClO_4} = \underset{554,24}{4KClO_4} + \underset{964,00}{2Bi_2O_4} + \underset{36,00}{2H_2O} + \underset{32,06}{O_2}$$

50 *г* $KBiO_3$ кипятят с 10%-ным раствором хлорной кислоты, взятым в большом избытке, около 10 час. до тех пор, пока не останется лишь незначительное количество оранжево-красного вещества весом 1—2 *г*. Его отфильтровывают, промывают и высушивают. Он представляет собой $Bi_2O_4 \cdot aq$.

Литература. Scholder R., Stobbe H., Z. anorg. Chem., **247**, 392 (1941).

РАЗДЕЛ 11

УГЛЕРОД

А. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ УГЛЕРОД

У. ГОФМАН

В этом разделе будут рассмотрены только те методы, которые имеют особенно существенное значение для лабораторного получения описываемых препаратов. Методы получения, воспроизводящие технические методы с соответствующими видоизменениями, здесь не описываются.

Совершенно ненадежные методы получения алмаза не рассматриваются.

ЧИСТЫЙ УГЛЕРОД

Полученный промышленным или лабораторным методом «углерод» в большинстве случаев не является чистым и содержит примеси соединений углерода с водородом, кислородом, азотом и серой, а также золообразующие соединения и адсорбированные газы или пары. Получение и применение углерода высшей степени чистоты возможно только при работе в высоковакуумной установке [A. Stock, et al., Z. anorg. Chem., **195**, 158 (1931)].

Практически в большинстве случаев вполне достаточно иметь углерод чистотой свыше 99%. Для достижения такой чистоты можно использовать излагаемые ниже методы, которые могут быть применены с одинаковым успехом к коксу, саже, адсорбционным углям и графиту.

Очистка от золообразующих примесей. Для этой цели применяют исчерпывающее вываривание угля с разбавленной азотной или соляной кислотой, прокаливание его до 900—1000° в токе хлора, обработку плавиковой кислотой для растворения силикатов, многочасовое прокаливание до 2000—3000° в вакууме или в атмосфере окиси углерода (в последнем случае, однако, происходит изменение структуры в результате образования графита).

Очистка от углеродистых соединений (коксование). Эти соединения нельзя полностью удалить при помощи растворителей. Для полного их удаления применяют многочасовое прокаливание либо при температуре 900—1000° в вакууме, либо в атмосфере водорода, азота или редких газов. Если до прокаливания в обрабатываемом веществе содержалось больше нескольких процентов углеродистых соединений, то при прокаливании происходит изменение структуры вследствие нового образования углерода из разложенных углеродистых соединений. Эти изменения структуры в большинстве случаев понижают адсорбционную способность. Последнюю можно восстановить путем активирования (см. ниже, «Активирование») без снижения чистоты углерода.

Кислородные соединения на поверхности углерода (см. ниже) также полностью отщепляются при 1000° в виде окиси и двуокиси углерода.

Очистка от примеси адсорбированных газов и паров. Следует иметь в виду, что адсорбционноспособный углерод может адсорбировать при комнатной температуре из воздуха несколько весовых процентов двуокиси углерода, воды и других газов. Для очистки его нагревают в течение нескольких часов в вакууме.

Литература. Ruff O. et al., Z. anorg. Chem., **148**, 313 (1925); Hofmann U. et al., ibid., **255**, 195 (1947); Hofmann U., Ohlerich G., Angew. Chem., **62**, 16 (1950).

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРЕПАРАТЫ УГЛЕРОДА

I. Сажа из окиси углерода. Эта сажа представляет некоторый интерес, так

как в ней кристаллы графита средней величины лишь слабо срастаются, образуя агрегаты. Такую сажу получают, пропуская окись углерода над тонкодисперсным чистым железом (например, полученным из карбонилов железа) при 400—700°. В зависимости от температурных условий при получении препарата наблюдаются указанные ниже средние величины кристаллов: при 400°—около 50Å, при 500°—приблизительно 100 Å, при 700°—около 200 Å. Следует иметь в виду, что содержащиеся в очищаемом веществе соединения железа можно удалить лишь путем длительной очистки (см. «Чистый углерод»).

II. Сажа в виде монокристаллов графита. В результате прокаливания в течение нескольких часов при 2000—3000° в вакууме или атмосфере окиси углерода небольшие зерна сажи разного типа кристаллизуются в виде монокристаллов графита с гексагональными гранями. Величина таких частиц соответствует величине начальных зерен сажи. Так, например, газовая сажа образует графит с кристаллами размером около 200 Å, ацетиленовая сажа приблизительно 400 Å, пламенная сажа 500—2000 Å и сажа термакс (термическая) около 3000 Å.

III. Сажа из окиси графита. Эта сажа состоит из тончайших пленок графита толщиной 20—50 Å и, в зависимости от природы исходного графита, диаметром до нескольких сотых долей миллиметра. Для получения этого препарата из графита сначала готовят окись графита (см. ниже). Последняя разлагается со вспышкой при быстром нагревании до 300—400°. Образующаяся при этом сажа содержит лишь около 80% углерода наряду с кислородом, водородом и многими другими веществами и должна быть подвергнута тщательной очистке, как описано выше (см. «Очистка от углеродистых соединений»), путем коксования, а в случае необходимости и очистке от золообразующих примесей.

IV. Блестящий уголь. Этот уголь состоит из хрупких пленок с совершенно зеркальной поверхностью, образующихся в результате ориентации плоскостей базиса кристаллов графита параллельно плоскости пленки. Размер пленки достигает нескольких сантиметров, толщина составляет несколько сотых долей миллиметра. Покрытия из блестящего угля на керамических материалах применяются в качестве высокоомных сопротивлений. Величина кристаллов составляет около 25 Å.

Получение блестящего угля осуществляется путем крекинга (разложения) разбавленных углеводородов (например, паров пропана при давлении приблизительно 10 *мм* рт. ст. или азота, насыщенного при комнатной температуре парами бензина) на гладких поверхностях (например, фарфора или кварца) при 800—1000°. Весьма целесообразно добавлять к углеводородам немного кислорода или паров воды, чтобы предотвратить одновременное осаждение более реакционноспособного угля с шероховатой поверхностью. По достижении толщины в несколько сотых миллиметра пленки отслаиваются сами или их можно легко отделить после охлаждения. Покрытия с высокой адгезией легче образуются на не совсем гладких поверхностях.

Например, нагревают кварцевую трубку внутренним диаметром 2 *см* до температуры (внутри трубки) 850°. Затем через трубку пропускают ток азота, предварительно пропущенного через 2 промывные склянки с водой и бензином (т. кип. 100°). Через 2—4 часа трубку быстро охлаждают в токе азота и отделяют пленку блестящего угля от внутренней поверхности трубки. Вместо насыщенного бензином азота можно через трубку пропускать и газообразный пропан. При этом при помощи водоструйного насоса, включенного за трубкой, устанавливают давление пропана и паров воды (диффундирующих из насоса) приблизительно на уровне 20 *мм* рт. ст.

V. Пленки из графита.

а) Золь из 1—2 *г* окиси графита, хорошо диспергированной путем встряхивания и перемешивания в 100 *г* воды (см. ниже), подвергают выпариванию. Окись графита осаждается на дне сосуда в виде пленки. При очень осторожном медленном нагревании с постепенно возрастающей температурой эта пленка отщепляет без вспышки окись и двуокись углерода и воду. Наконец, при 1000° образуется графитоподобная пленка, содержащая, впрочем, еще несколько процентов кислорода и водорода. Величина этой пленки и ее толщина соответствуют величине и толщине пленки окиси графита и могут быть, следовательно, отрегулированы в зависимости от количества и концентрации взятого золя окиси графита и размера сосуда для выпаривания. Можно, например, добиться получения пленки поверхностью 50 $см^2$.

б) Весьма чистые пленки графита могут быть получены прокаливанием в течение нескольких часов пленок блестящего угля при темпе-

ратуре 2000—3000° в вакууме или атмосфере окиси углерода. Пленки сохраняют исходные размеры, например диаметр 1 *см*.

VI. Адсорбционноспособный уголь («Активирование»). Для достижения максимальной адсорбционной способности лучше всего произвести разрыхление кристаллических агрегатов угля путем осторожного окисления. Признаком высокой адсорбционной способности угля является, например, способность его адсорбировать при комнатной температуре из полунасыщенного пара четыреххлористого углерода, количество последнего, равное собственному весу угля.

Такое разрыхление лучше всего осуществлять путем прокаливания в токе углекислого газа или водяного пара при 950° до тех пор, пока не выгорит половина угля. При этом достаточно медленно пропускать двуокись углерода над углем, распределенным тонким слоем в лодочке. В дальнейшем рекомендуется произвести очистку от адсорбированных двуокиси углерода или воды нагреванием препарата в течение нескольких часов до 300° в высоком вакууме.

Литература. I. Hofmann U., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 1180 (1928); Z. Elektrochem., **42**, 504 (1936).
II. Hofmann U. et al., Koll. Z., **96**, 231 (1941); Ragoss A. et al., ibid., **105**, 118 (1943).
III. Ruess G., Vogt F., Monatsh. Chem., **78**, 222 (1948).
IV. Hofmann K. A., Hofmann U., Ber dtsch. chem. Ges., **59**, 2433 (1926); Ruess G., Z. anorg. Chem., **255**, 263 (1947).
Va. Thiele H., Forschungen und Fortschritte, **10**, 408 (1934); герм. пат. 600768.
б. Hofmann U., герм. пат. 752734.
VI. Ruff O., Rössner G., Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 411 (1927); Hofmann U. et al., Z. anorg. Chem., **255**, 195 (1947).

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА УГЛЕ

Здесь имеются в виду химические соединения на поверхности кристаллов графита. В противоположность соединениям графита структура кристаллов внутри графита не испытывает под влиянием поверхностных соединений сколько-нибудь заметных изменений.

I. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, РЕАГИРУЮЩИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАК КИСЛОТЫ

Получение таких соединений осуществляется нагреванием угля в течение нескольких часов в токе кислорода при температуре, лежащей по возможности чуть ниже температуры его воспламенения, т. е., например, при 500°. Уголь во время окисления следует подвергать энергичному встряхиванию или, еще лучше, он должен образовать взвесь (кипящий слой) в сильном токе кислорода. Поскольку при окислении образуется двуокись углерода, которая адсорбируется на поверхности, весьма целесообразна последующая очистка путем нагревания в течение нескольких часов в высоком вакууме при 300°. При этом необходимо иметь в виду, что при таком получении одновременно происходит и активирование угля (см. «Активирование»).

При угле с высокой адсорбционной способностью 100 *г* препарата могут связать до 15 *г* кислорода. В водных растворах легко можно достичь эффекта, соответствующего 700 *мэкв* водородных ионов на 100 *г* препарата. Испытание производят, например, путем встряхивания 0,1 *г* угля со 100 *мл* 0,05 н. спиртового раствора едкого кали. Водородные ионы можно путем метилирования диазометаном заменить на группы $-CH_3$. Кислотные окислы, образовавшиеся на поверхности, способствуют тому, что такой уголь хорошо смачивается водой и плохо смачивается бензолом в противоположность углю, лишенному таких окислов. При температуре выше 500° кислород отщепляется с образованием окиси и двуокиси углерода.

II. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, РЕАГИРУЮЩИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАК ОСНОВАНИЯ

Эти соединения всегда образуются в тех случаях, когда уголь приходит в соприкосновение с воздухом или кислородом при комнатной температуре. Их образования можно избежать только при работе без доступа воздуха. Они могут находиться на поверхности угля наряду с кислотообразующими кислородными соединениями углерода. При угле с высокой адсорбционной способностью их эффект в водных растворах может в зависимости от их количества соответствовать до 100 *мэкв* гидроксильных ионов на 100 *г*.

Открытие производится путем их встряхивания с 0,05 н. раствором соляной кислоты. Присутствием поверхностных окислов основного характера, вероятно, объясняется действие угля при каталитическом разложении перекиси водорода и при его применении в качестве кислородного электрода.

При температуре выше 500° кислород отщепляется в виде окиси и двуокиси углерода.

III. СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Для получения этих соединений уголь нагревают с избытком серы в запаянной трубке в течение двух суток при 600°, после чего его

исчерпывающе экстрагируют сероуглеродом, толуолом и спиртом в аппарате Сокслета. Уголь с высокой адсорбционной способностью может связать до 30 *г* серы на 100 *г* препарата. При температуре выше 500° препараты снова отдают серу, причем по мере повышения температуры возрастает образование сероуглерода.

Литература. I. Kruyt H., de Kadt G., Koll. Z., **47**, 44 (1929); О получении с концентрированной азотной кислотой см. Hofmann U., Ohlerich G., Angew. Chem., **62**, 16 (1950).

II. Фрумкин А., Koll. Z., **51**, 123 (1930); Brinkmann G., Angew. Chem., **61**, 378 (1949).

III. Wibaut J. P., v. d. Kam E. J., Rec. trav. Chim., **49**, 121 (1930); Juza R., Blanke W., Z. anorg. Chem., **210**, 81 (1933); Hofmann U., Ohlerich G., Angew. Chem., **62**, 16 (1950).

Б. СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА

В. РЮДОРФ

СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Эти соединения получают из графита и щелочных металлов (калия, рубидия, цезия). В зависимости от температуры, при которой

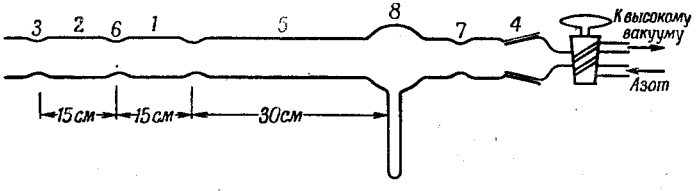


Рис. 188. Получение соединений графита со щелочными металлами.

проводится реакция, образуется одно из следующих двух соединений: C_8M или $C_{16}M$ (где M—металл).

C_8K. Согласно рис. 188, в часть *1* стеклянной трубки диаметром около 22 *мм* вносят графитовый порошок (или пудру), предварительно прокаленный при 900° в высоком вакууме. В часть *2* трубки вводят в токе азота ампулу или стеклянную трубочку с чистым металлическим калием, открытый кончик которой направлен в сторону сужения *3*. После запаивания трубки в точке *3* калий перегоняют в высоком вакууме в сторону части *1* и затем части *2* и *1* трубки вдвигают в нагретую до 300° электрическую печь. Рекомендуется время от времени поворачивать трубку в шлифе *4* вокруг ее оси, чтобы таким образом и те частицы графита, которые пристали снизу к стеклу, хорошо прореагировали с металлом. Реакцию можно считать законченной, когда препарат приобретет темный медно-красный цвет и сделается однородным. Образование отдельных синих и черных частиц указывает на слишком длительное нагревание или слишком высокую температуру. В этом случае некоторое количество калия отгоняют обратно из части *5* в часть *1* и смесь еще раз нагревают. После отгонки всего избыточного калия из части *1* трубке дают охладиться, затем ее наполняют азотом, запаивают в точках *6* и *7* и поворачивают в вертикальное положение, чтобы препарат, по возможности, не оставался на смоченной металлическим калием стеклянной стенке, а собрался в расширении *8*. Отсюда его пересыпают в присоединенные трубочки (из которых на рисунке показана только одна), и эти трубочки затем запаивают.

$C_{16}K$. Метод получения такой же, как и метод получения препарата C_8K, однако печь нагревают в данном случае до температуры 360°. Конец реакции устанавливают по однородному сине-стальному цвету препарата. Следует обратить внимание на то, чтобы при охлаждении печи часть препарата не окрашивалась вновь в бурый цвет вследствие поглощения паров калия. В противном случае следует продолжать нагревание. При слишком длительном нагревании образуются продукты с меньшим содержанием калия, окрашенные в сине-серый цвет.

Соединение графита с рубидием и цезием получают подобным же образом.

Свойства. Состав полученных при 300° продуктов соответствует приблизительно формуле C_8M, а состав продуктов, полученных при 360°,—формуле $C_{16}M$.

Эти соединения очень чувствительны к действию кислорода и влаги. На воздухе раскаливаются.

C_8K имеет темный медно-красный цвет; крупные кристаллы похожи по цвету на бронзу. $C_{16}K$—окрашен в сине-стальной цвет и имеет металлический блеск.

В структуре C_8M в направлении оси *c*—разрыхленная решетка графита со слоями щелочных металлов в каждой межслоевой пустоте решетки C; в структуре $C_{16}M$ слои щелочных металлов занимают пустоты между слоями таким образом, что одна пустая полость заполнена металлом, а другая свободна (через одну).

Литература. Fredenhagen K., Cadenbach G., Z. anorg. Chem., 158, 249 (1926); Fredenhagen K., Suck K., ibid., 178, 353 (1929); Schleede A., Wellmann Z. phys. Chem., (B) 18, 1 (1932).

ОКИСЬ ГРАФИТА

Получается окислением графита действием $KClO_3$ в смеси концентрированной серной и азотной кислот.

10 *г* графита однородного гранулометрического состава с возможно меньшей зольностью взмучивают в смеси 175 *мл* концентрированной серной и 90 *мл* 68%-ной азотной кислот. К смеси в течение нескольких суток приливают небольшими порциями в общей сложности 110 *г* $KClO_3$ при внешнем охлаждении. Препарат затем повторно промывают каждый раз 6—10 *л* дестиллированной воды путем взмучивания, отстаивания и декантации до тех пор, пока жидкость над осадком не станет нейтральной на лакмус. Во время промывания первоначальная сине-зеленая окраска частиц переходит в коричневую, а продукт по мере постепенного удаления солей все больше набухает, и поэтому под конец он лишь медленно и неполно оседает на дно (продолжительность очистки достигает нескольких недель). Бурый шлам освобождают по возможности полнее на нуче от воды, затем размазывают его на стеклянных пластинах, высушивают при 50—70°, размалывают и высушивают в вакууме при 70° над фосфорным ангидридом до постоянного веса.

Получить препараты с высокой степенью окисления и хорошим выходом удается только при не слишком сильно измельченном графите; в противном случае образуется преимущественно меллитовая кислота и подобные ей продукты окисления углерода. Весьма целесообразно применение графита с однородной величиной частиц в пределах 0,01—0,3 *мм*. Чем крупнее частицы, тем больше времени требуется для окисления.

Промывать продукт реакции уксусной кислотой и эфиром не рекомендуется, поскольку при этом наряду с адсорбцией происходит также и ацетилирование гидроксильных групп окиси графита [см. литературу (Рюсс)].

Другие методы получения. Окисление действием $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте имеет тот недостаток, что после этого чрезвычайно трудно очистить продукт от солей тяжелых металлов. Анодное окисление графита в концентрированной азотной кислоте в большинстве случаев приводит к получению препаратов с низкой степенью окисления.

О метилировании окиси графита диазометаном в эфирном или диоксановом растворе см. литературу [Гофман и Хольст, Рюсс].

Синонимы. Гидроокись-окись графита, графитовая кислота.

Свойства. Окись графита не имеет определенной формулы. Соотношение атомов C : O колеблется между 6 : 1 и 6 : 2,5. Отношение числа атомов углерода к числу гидроксильных групп составляет приблизительно 6 : 1.

В высушенном состоянии препарат окрашен в цвет от бурого до черного. Он очень гигроскопичен вследствие способности к внутрикристаллическому набуханию. При осторожном нагревании выше 100° отщепляет окись и двуокись углерода. При быстром нагревании происходит бурное разложение с образованием газообразных продуктов. Препарат обладает высокой способностью к обмену водородных ионов (графитовая кислота) вплоть до 600 *мэкв* на 100 *г*. Легко восстанавливается до графитоподобных продуктов действием Sn^{2+}, Fe^{2+}, H_2S_2, N_2H_4 и т. п. Удельное электрическое сопротивление сухого препарата составляет в зависимости от содержания кислорода 10^3—10^7 *ом·см*. Структура: тетраэдрические плоскости атомов углерода, связанных в *мета*-положении с атомами кислорода и одновременно с гидроксильными группами.

Окись графита применяется в качестве деполяризатора в сухих элементах.

Литература. Hofmann U., König E., Z. anorg. Chem., **234**, 311 (1937); Hofmann U., Holst R., Ber. dtsch. chem. Ges., **72**, 754 (1939); Ruess G., Koll. Z., **110**, 17 (1945); Monatsh. Chem., **76**, 381 (1946).

МОНОФТОРИД УГЛЕРОДА

Этот препарат получается фторированием графита при 400—500°.

Установка для фторирования состоит из медной ловушки, охлаждаемой жидким воздухом (служащей для удаления примесей из тока фтора), и навинчиваемой длинной медной трубки диаметром около 2 *см*. К концу медной трубки привинчивается запорное приспособление, которое переходит в тонкую медную трубочку диаметром 1—2 *мм*.

В середине трубки в медной лодочке находится около 1 *г* графита, насыпанного тонким слоем. Для нагревания трубку вставляют в электрическую печь. Измерение температуры производится при помощи термопары, которая проходит через внешнюю стенку трубки и имеет термоизоляцию в виде тонкой подложки из асбестовой бумаги и более толстого слоя асбеста.

Графит непосредственно перед фторированием нагревают в течение 1—2 час. в высоком вакууме при 800—900°. Лишь после полного охлаждения в высоком вакууме начинают пропускать азот.

Перед началом фторирования при комнатной температуре через установку над графитом пропускают в течение 20 мин. слабый ток фтора (3—6 *л/час*) и только после этого печь нагревают. Реакция происходит при температуре в пределах 420—500°, однако протекает спо-

койно только в узком 30-градусном интервале температур. Температура начала реакции в значительной степени зависит от величины кристаллов графита и от содержания фтористого водорода и кислорода в токе фтора. При очень тонкодисперсном графите с частицами меньше 0,01 *мм* и фторе, содержащем примеси, уже при 400° может начаться процесс горения с образованием летучих фторидов углерода. Препараты, уже заметно профторированные, к концу реакции могут выдержать повышение температуры до 520°. Выше 550° всегда происходит бурное разложение на газообразные продукты.

За процессом фторирования можно следить, взвешивая графит после охлаждения его в токе фтора. Если в течение часа не наблюдается привеса, то реакцию можно считать законченной. Общая продолжительность фторирования достигает 4—7 час.

Выход, считая на вошедший в реакцию графит, почти количественный, однако при длительном фторировании наблюдается известный угар из-за образования летучих фторидов углерода. Вычисленное по привесу содержание фтора обыкновенно на 1% ниже его фактического содержания.

Аналитически фтор определяют путем разложения продукта металлическим натрием в заваренной железной трубке при 900°, растворения натрия в спирте и осаждения фтора в виде PbFCl после отфильтровывания угля.

Синонимы. Фторид графита, фтористый графит.

Свойства. В зависимости от условий опыта в качестве конечных продуктов фторирования получаются препараты, состав которых соответствует формулам от $CF_{0,68}$ до $CF_{0,99}$. При низком содержании фтора препараты окрашены в серо-черный цвет, при очень высоком содержании фтора—в серебристо-белый. В зависимости от содержания фтора D 2,78—2,50 (под ксилолом). Удельное сопротивление больше 10^6 *ом·см*.

Препараты не смачиваются водой и индифферентны к кислотам и щелочам. Водород до 400° не действует на них. При кипячении с цинковой пылью и ледяной уксусной кислотой происходит восстановление до графита.

При температуре выше 400° начинается термическое разложение с образованием летучих фторидов углерода. Это разложение при быстром нагревании до высоких температур протекает со вспышкой, сопровождающейся появлением пламени.

Структура характеризуется тетраэдрическими гранями углеродных атомов, связанных с атомами фтора, находящимися выше и ниже этих граней.

Литература. Ruff O., Brettschneider O., Ebert E., Z. anorg. Chem., **217**, 1 (1934); Rüdorff W., Rüdorff G., ibid., **253**, 281 (1947).

ТЕТРАКАРБОМОНОФТОРИД

Этот препарат получается фторированием графита при комнатной температуре в присутствии фтористого водорода. Через охлажденную до 0° медную промывную склянку, наполненную безводным фтористым водородом, и присоединенную к ней медную трубку диаметром около 2 *см* пропускают ток фтора со скоростью 4—5 *л/час*. В трубку вдвигают медную лодочку, в которой тонким слоем насыпано около 1 *г* графита. Конец трубки закрывают навинчивающимся колпачком с узким отверстием. Приблизительно через 1—2 часа реакция заканчивается, о чем можно судить по установившемуся постоянному весу препарата. Для очистки от увлеченного фтористого водорода препарат промывают разбавленной щелочью, водой и спиртом и высушивают при комнатной температуре над натронной известью. Выход количественный.

Количественное определение фтора производят по тому же методу, который описан при изложении синтеза монофторида углерода.

Свойства. Состав препарата находится в границах, соответствующих формулам $C_{3,6}F$ и C_4F. Окраска препарата бархатно-черная, иногда с несколько синеватым оттенком. D 2,05—2,09 (под ксилолом). Удельное сопротивление 2—4 *ом·см* при давлении 750 *кг/см²*.

Устойчив к кислотам, щелочам и обычным органическим реактивам. При длительном нагревании до температур выше 100° происходит медленное разложение. При быстром нагревании на пламени происходит вспышка с образованием сажевидных хлопьев.

Структура представляет собой слоевые плоскости углеродных атомов, связанные с атомами фтора, находящимися выше и ниже слоев.

Литература. Rüdorff W., Rüdorff G., Ber. dtsch. chem. Ges., 80, 417 (1947).

СОЛИ ГРАФИТА

Эти соли получают окислением графита в присутствии безводных кислот.

Бисульфат графита. К суспензии приблизительно 1 *г* графита (крупно- или мелкокристаллического) в 10 *мл* концентрированной серной кислоты приливают при встряхивании раствор CrO_3 или $K_2Cr_2O_7$ в такой же кислоте. Для полного окисления графита необходимо затратить не менее 3 *мэкв* активного кислорода (100 *мг* CrO_3 на 1 *г* углерода). Через 15 мин. графит окрашивается в ровный темно-синий цвет и его можно подвергнуть отсасыванию на стеклянной пористой пластинке и промыванию серной кислотой. Удаление удерживаемой им кислоты возможно лишь очень продолжительным промыванием сиропообразной пирофосфорной кислотой или кратковременным промыванием охлажденным льдом диметилсульфатом. При крупнокристаллическом графите реакция протекает почти количественно;

при мелкокристаллическом углероде наряду с основным продуктом образуются еще коричневые коллоидные продукты окисления.

При неполном окислении или при восстановлении синего бисульфата действием Fe^{2+}, Sn^{2+} или самого графита образуются менее окисленные, не окрашенные в синий цвет продукты.

Состав продукта можно установить аналитически по количеству окислителя, израсходованного на окисление исходного материала, по окислительному действию конечного продукта на восстановители и по содержанию ионов SO_4^{2-}, определенному после промывания продукта пирофосфорной кислотой или диметилсульфатом.

Другие методы получения. Окисление можно осуществить также действием $S_2O_8^{2-}$, PbO_2, HJO_3, HJO_4, соединений Mn(III) и Mn(IV) или путем электролиза на аноде.

Свойства. Состав синего соединения, находящегося под серной кислотой, соответствует приблизительно формуле $C_{24}HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$.

Продукт имеет кристаллическое строение, как и исходный графит, однако является набухшим и окрашенным в глубокий темносиний цвет. Устойчив только под концентрированной кислотой. При действии воды или даже влажного воздуха, спирта, эфира, ацетона, бензола тотчас же разлагается.

Структура: в синем бисульфате графита между плоскостями углеродных атомов внедрены слои кислотных анионов и молекул. В менее окисленных черных продуктах в равномерной последовательности кислотные слои внедрены лишь в каждую вторую, третью, четвертую и т. д. пустоту между слоями углерода.

Нитрат графита, перхлорат графита. Эти препараты получаются путем промывания бисульфата графита (см. выше) дымящей азотной кислотой (D 1,52) или 70%-ной хлорной кислотой до тех пор, пока фильтрат не будет содержать ионов SO_4^{2-}, или же путем окисления графита под соответствующими кислотами, а именно для получения нитрата путем окисления азотным ангидридом, а для перхлората путем окисления хлорным ангидридом. Реакция с бисульфатом обратима.

Свойства и структура такие же, как и свойства и структура бисульфата графита.

Относительно прочих солеобразных соединений графита с HF, H_2SeO_4, H_3PO_4 и H_3AsO_3 см. оригинальную литературу.

Литература. Rüdorff W., Hofmann U., Z. anorg. Chem., 238, 1 (1938); Rüdorff W., ibid., 254, 319 (1947).

БРОМИСТЫЙ ГРАФИТ (БРОМИД ГРАФИТА)

Этот препарат получают обработкой графита бромом.

Графит (крупно- или мелкокристаллический) в бюксе оставляют на несколько часов при комнатной температуре в эксикаторе над бромом. Привес графита составляет не более 0,82—0,84 *г/г*.

Свойства. Состав этого препарата соответствует примерно соотношению C : Br=8 : 1.

Кристаллы черного или сине-черного цвета такого же типа, как и кристаллы исходного графита, но набухшие. Поглощенный бром на воздухе полностью улетучивается.

Структура соответствует решетке графита с внедренным слоем атомов брома в каждую вторую пустоту между слоями атомов углерода.

Литература. Rüdorff W., Z. anorg. Chem., 245, 383 (1941).

ГРАФИТ С ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ [ГРАФИТ С ХЛОРИДОМ ЖЕЛЕЗА (III)]

Этот препарат получают из графита и $FeCl_3$. В зависимости от температуры образуются два ряда соединений внедрения: при температуре до 300° ряд соединений 1-й ступени, в пределах 310—400° ряд 3-й ступени.

1-я ступень. В стеклянной трубке диаметром около 2 *см* возгоняют не менее 5 *г* безводного $FeCl_3$ на 2 *г* графита (крупно- или мелкокристаллического). Трубку с обоих концов запаивают и нагревают в электрической трубчатой печи в течение 24 час. при постоянной температуре, лежащей в пределах 200—300°. Затем один конец трубки вытягивают из печи и продолжают нагревание при той же температуре до тех пор, пока возгонка $FeCl_3$ не прекратится. Однородный продукт можно промыть разбавленной соляной кислотой до получения отрицательной реакции на ион Fe^{3+}, однако при этом содержание $FeCl_3$ сильно снижается.

3-я ступень. Для получения ряда соединений 3-й ступени поступают так же, как и при получении соединений 1-й ступени, но нагревание проводят при температуре 310—400°.

Свойства. Состав зависит от температуры, при которой получался препарат. У препаратов 1-й ступени содержание $FeCl_3$ непрерывно понижается с 72% при 200° ($FeCl_3$: C=1 : 5,2) до 59,5% при 300° ($FeCl_3$: C= =1 : 9,2.). У препаратов 3-й ступени содержание $FeCl_3$ составляет от 37% при 320° ($FeCl_3$: C=1 : 23) до 31% при 400° ($FeCl_3$: C=1 : 29). После промывания содержание $FeCl_3$ у препаратов 1-й ступени составляет около 56% ($FeCl_3$: C=1 : 10,3), а у препаратов 3-й ступени—приблизительно 30% ($FeCl_3$: C=1 : 30,8).

Черные кристаллы такие же, как и кристаллы исходного графита, но набухшие. Непромытые кристаллы гигроскопичны. При промывании водой, разбавленными кислотами, спиртом, бензолом часть содержащегося в них $FeCl_3$ извлекается упомянутыми растворителями. При нагревании до температур, превышающих температуры, при которых получаются описываемые препараты, $FeCl_3$ возгоняется. После промывания описывае-

мые препараты индифферентны к кипящим разбавленным кислотам и щелочам. При сильном нагревании возгоняется безводное $FeCl_3$, что сопровождается вспучиванием графита.

Структура 1-й ступени: решетка графита, разрыхленная в направлении c со слоем $FeCl_3$ в каждой межслоевой пустоте. Структура 3-й ступени: решетка такая же, но со слоем $FeCl_3$ в каждой третьей пустоте.

Литература. Rüdorff W., Schulz H., Z. anorg. Chem., 245, 121 (1940).

В. ЛЕТУЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

О. ГЛЕМЗЕР

ОКИСЬ УГЛЕРОДА CO

I. ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА ИЗ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

$$\underset{46{,}03}{HCOOH} = \underset{22{,}4\ л}{CO} + H_2O$$

Прибор для получения газа (однолитровая круглодонная колба с притертой капельной воронкой и газоотводной трубкой), наполненный на $^2/_3$ концентрированной фосфорной кислотой, нагревают на водяной бане приблизительно до 80°; затем в него приливают по каплям муравьиную кислоту. Для удаления примесей (двуокиси углерода, воздуха, паров кислот, водяных паров) газ пропускают через 50%-ный раствор едкого кали, через щелочной раствор $Na_2S_2O_4$ (25 *г* $Na_2S_2O_4$ в 125 *мл* воды с добавлением 20 *мл* 70%-ного раствора KOH) и, наконец, над едким кали, хлористым кальцием и фосфорным ангидридом.

Следы кислорода можно также удалить при помощи раскаленной угольной нити [K. Clusius, W. Teske, Z. phys. Chem., (B) **6**, 135 (1929)]. Более значительные количества кислорода лучше отмыть в трех последовательно включенных промывных склянках; в первых двух склянках находится по 100 *г* слабо амальгамированного цинка и по 100 *мл* 0,1 н. раствора сульфата ванадила, а третья содержит 100 *мл* воды [L. Meites, Th. Meites, Anal. Chem., **20**, 984 (1948)].

Совершенно чистую окись углерода получают путем сжижения газа и двукратной фракционированной перегонки (содержание примесей $<10^{-3}$ мол. %).

II. ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА ИЗ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

$$\underset{126{,}08}{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \underset{22{,}4\ л}{CO} + \underset{22{,}3\ л}{CO_2} + 3H_2O$$

Смесь 100 *г* дигидрата щавелевой кислоты с 275 *мл* концентрированной серной кислоты осторожно нагревают в круглодонной колбе до начала выделения газа, не допуская, чтобы это выделение было слишком бурным. Образующуюся наряду с CO в одинаковом количестве CO_2 поглощают в двух промывных склянках, в каждой из которых содержится по 100 *мл* 50%-ного раствора едкого кали. Затем очищают газ так, как было указано в методе I.

Другие методы получения. III. Окись углерода можно получить из муравьиной кислоты или из формиата бария и фосфорной кислоты [J. G. Thompson, Ind. Eng. Chem., **21**, 389 (1929)]. Этот метод особенно пригоден для непрерывного процесса, при котором он дает выход 92%.

IV. Окись углерода можно получить из концентрированной H_2SO_4 и цианидов [J. Wade, L. C. Panting, J. chem. Soc. (London), **73**, 255 (1898)].

V. Окись углерода получают также сухой перегонкой смеси CaC_2O_4 с CaO (A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948, S. 159).

Методы IV и V уступают методу I.

VI. В небольших количествах очень чистую окись углерода можно получить путем термического разложения $Ni(CO)_4$ [A. Mittasch, Z. phys. Chem., **40**, 1 (1902); C. H. Bown, Trans. Faraday Soc., **31**, 440 (1935)].

VII. Очень чистую окись углерода можно получить из порошкообразного $CaCO_3$ и цинковой пыли при 700—750° [S. Weinhouse, J. Am. Chem. Soc., **70**, 442 (1948)].

ОЧИСТКА ОКИСИ УГЛЕРОДА, ХРАНЯЩЕЙСЯ В СТАЛЬНЫХ БАЛЛОНАХ

Возможными примесями являются: CO_2, кислород, водород, CH_4, азот, $Fe(CO)_5$. Газ медленно пропускают через трубку, наполненную отрезками проволоки из восстановленной меди и нагретую до 600°. Таким путем удаляют примеси кислорода и $Fe(CO)_5$. Для этой цели можно воспользоваться также трубкой, которую наполняют медью, активированной по методу Мейера и Ронге (ср. раздел «Азот», стр. 232). После этого окись углерода пропускают через колонку, наполненную влажным едким кали для связывания двуокиси углерода. Если необходима еще дальнейшая очистка, особенно от примеси водорода, то окись углерода нужно обязательно сконденсировать в жидкость и подвергнуть фракционированной перегонке.

Свойства. Мол. вес 28,01. Бесцветный ядовитый газ без запаха. Т. пл.—205,1°; т. кип.—191,5°; критическая

температура —140,2°; критическое давление 34,5 *ат*; давление в тройной точке 115,0 *мм* рт. ст.

Горит голубым пламенем; температура самовоспламенения на воздухе 700°; нижняя граница взрывчатости во влажном воздухе 12,5% CO. При высокой температуре распадается с образованием CO_2 и углерода.

Растворимость: при 0° 3,3 *мл*, при 20° 2,3 *мл* в 100 *г* воды; растворимость в метиловом и этиловом спиртах приблизительно в 7 раз выше, чем в воде; отличается хорошей растворимостью также и в уксусной кислоте, хлороформе, этилацетате.

$D_{ж}^{-195}$ 0,814; $D_{газ}^{0}$ 1,250

Теплота образования —26,39 *ккал/моль*.

Литература. I. R u p p E., Chem. Ztg., **32**, 983 (1908); M e y e r J., Z. Elektrochem., 15, 506 (1929).

II. S c h a c h e r l F., Pub. Fac. d. Sc. Univ. Massaryk, **99**, 5 (1928); K l e m e n c A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948, S. 160.

ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА (УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ) CO_2

Очистка двуокиси углерода, хранящейся в стальных баллонах

Хранящаяся в стальных баллонах двуокись углерода может содержать следующие примеси: пары воды, окись углерода, кислород, азот, реже следы сероводорода и сернистого ангидрида.

I. При нормальных требованиях к чистоте двуокиси углерода из стальных баллонов ее очистку производят следующим образом.

Газ пропускают через упомянутые ниже сосуды, причем необходимо соблюдать последовательность их включения: 1) две промывные склянки с раствором ацетата хрома (II) или с раствором $VOSO_4$ для удаления главной части кислорода (ср. также синтез CO, метод I); 2) U-образная трубка с бикарбонатом калия в виде небольших кусков (поглощение паров кислот); 3) U-образная трубка с пемзой, пропитанной раствором медного купороса, или промывная склянка с 1 *М* раствором перманганата калия или 1 *М* раствором бихромата калия (для очистки от сероводорода); 4) промывная склянка с концентрированной серной кислотой (для высушивания); 5) трубка с активированной нагретой до 200° медью и закисью меди, по Мейеру и Ронге (ср. описание метода очистки азота на стр. 232 и сл.), для удаления последних следов кислорода и окиси углерода.

В случае отсутствия одной или другой из перечисленных примесей можно исключить соответствующий сосуд для очистки газа.

II. При повышенных требованиях к чистоте препарата газ пропускают через насыщенный раствор медного купороса, затем через раствор бикарбоната калия и, наконец, через фракционировочную установку, по Клеменцу и Банковскому. Эта установка является частью установки для получения сероводорода наивысшей чистоты (см. рис. 142 на стр. 183). Для фракционирования двуокиси углерода пользуются лишь частью установки, находящейся справа от промывной склянки *7* и состоящей из восьми U-образных трубок, подвергающихся глубокому охлаждению, и двух склянок для вымораживания. Непосредственно перед последней склянкой *11* необходимо присоединить в виде ответвления ртутную барометрическую трубку. Двуокись углерода после пропускания через первые четыре охлаждаемые до указанных температур U-образные трубки вымораживают в склянке *8*. Когда склянка *8* в достаточной мере наполнится двуокисью углерода, открывают кран *9*, запаивают трубку в точке *10* и создают в остальной части установки высокий вакуум. После охлаждения остальных четырех U-образных трубок до —78° (сухой лед с ацетоном) от склянки *8* отнимают сосуд с жидким воздухом, откачивают насосом первые части газа и затем погружают склянку *11* в жидкий воздух. Среднюю фракцию собирают в склянке *11*, остаток оставляют в склянке *8*. Начиная от склянки *11* возгонку производят еще два раза. Чистоту газа контролируют путем определения упругости пара при различных температурах. Газ сохраняют в стеклянных колбах емкостью по 25 *л*, предварительно очищенных от адсорбированных газов многочасовым нагреванием в высоком вакууме при 350°.

Синоним. Угольный ангидрид.

Свойства. Мол. вес 44,01. Бесцветный газ, без запаха. Т. возг. —78,48° (при атмосферном давлении); т. пл.—56,7° (5 *ат*). Критическая температура 31,3°; критическое давление 72,9 *ат*. $D_{крит}$ 0,464; тройная точка—56,6° при 5,11 *ат*. Давление пара: при —120° 10,5 *мм* рт. ст.; при —100° 104,2 *мм* рт. ст.; при —82° 569,1 *мм* рт. ст.

Растворимость: при 0° 171 *мл*; при 20° 88 *мл*; при 60° 36 *мл* CO_2 в 100 *л* воды.

$D_{газ}^{0}$ 1,977; $D_{ж}^{0}$ 0,914 (34,3 *ат*); $D_{тв}^{-56,6}$ 1,512. Теплота образования —94,21 *ккал/моль*.

Литература. I. M o s e r L., Z. anorg. Chem., **110**, 125 (1921).

II. K l e m e n c A., B a n k o w s k i O., Z. anorg. Chem., 208, 348 (1932); **209**, 225 (1935).

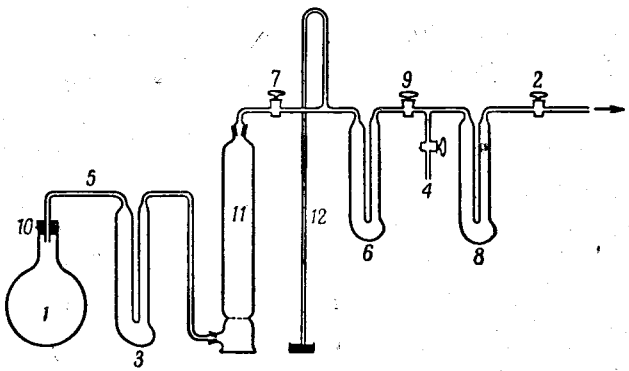
НЕДООКИСЬ УГЛЕРОДА (ТРИКАРБОДИОКСИД) C_3O_2

C_3O_2 можно получить путем термического разложения малоновой кислоты фосфорным ан-

гидридом:

$$\underset{104,06}{C_3H_4O_4} = \underset{68,03}{C_3O_2} + 2H_2O$$

В колбе *1* (рис. 189) тщательно смешивают 20 *г* малоновой кислоты с 40 *г* прокаленного песка и 200 *г* свежего, неспекшегося фосфорного ангидрида. В установке создают вакуум (до 0,1 *мм* рт. ст.), закрывают кран *2* и оставляют установку на несколько часов для полного ее высушивания и проверки герметичности.



Р и с. 189. Получение недоокиси углерода из малоновой кислоты.

1—реакционная колба емкостью 1 *л*; *2*, *7*, *9*—краны; *3*, *6*, *8*—конденсационные сосуды; *4*—трубка; *5*—соединительная трубка диаметром 10 *мм*; *10*—слегка смазанная резиновая пробка; *11*—осушительная колонка с CaO в виде свежепрокаленных кусочков величиной с горошину; *12*—манометрическая трубка длиной 800 *мм*.

После пуска насоса кран *2* снова открывают, сосуд *3* охлаждают жидким воздухом и колбу *1* нагревают в масляной бане до 140°; при этой температуре разложение заканчивается приблизительно в течение часа и C_3O_2 вместе с примесями конденсируется в сосуде *3*. Затем масляную баню отнимают, закрывают кран *2*, выключают насос, через трубку *4* пропускают сухой воздух, колбу *1* удаляют и трубку *5* запаивают. После возобновления вакуума кран *2* закрывают и содержимое сосуда *3* медленно перегоняют в охлаждаемый жидким воздухом сосуд *6*. При этом необходимо следить за тем, чтобы в сосуде *6* не произошло закупорки. В колонке с известью связываются уксусная кислота и другие примеси. После этого при закрытом кране *7* перегоняют продукт в высоком вакууме; сосуд *6* нагревают в спиртовой бане до температуры от —110 до —115°, сосуд *8* охлаждают жидким воздухом, кран *9* закрывают и, повышая температуру, расплавляют конденсат в сосуде *6*. Затем сосуд *6* снова погружают в спиртовую баню, кран *9* открывают и, наблюдая за показаниями манометра, перегоняют продукт в сосуд *8*. Когда давление по манометру будет равно лишь нескольким десятым миллиметра, определяют упругость пара при 0° (для чистого газа 573 *мм* рт. ст.). Фракционирование смеси C_3O_2 с CO_2 (CO_2 образуется в результате побочной реакции $C_3H_4O_4 = CH_3COOH + CO_2$) связано с большими затруднениями. Поэтому после исчезновения твердой фазы (CO_2), чтобы достигнуть полного разделения, температуру бани лучше понизить до —125 или —130°. Продолжительность фракционировки составляет около 15 час. (Клеменц, loc. cit).

Было предложено (Клеменц, Вехсберг и Вагнер) включать перед колонкой с известью еще наполненную стеклянной ватой трубку для удержания фосфорного ангидрида, конденсировать перед краном *7* продукты реакции в сосуде, охлаждаемом жидким воздухом, и после этого снова перегонять их в сосуд *6* через трубку, наполненную стеклянной ватой, и колонку с известью.

Выход 2,94 *г* C_3O_2 (22%). Определение выхода производят следующим образом. C_3O_2 (или смесь этого газа с другими газами) пропускают через раствор анилина в ксилоле. Образовавшийся анилид малоновой кислоты почти нерастворим в ксилоле и выпадает в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 223°.

Еще один метод получения. C_3O_2 получают путем термического разложения ангидрида диацетилвинной кислоты (Клеменц и др.). Этот метод дает лучшие выходы; однако при этом образуется C_3O_2, содержащая кетен, от которого ее не удается полностью освободить.

Синонимы. Субоксид углерода, диоксоаллен.

Свойства. Мол. вес 68,03. Бесцветная сильно преломляющая жидкость или бесцветный ядовитый газ удушающего запаха.

Т. пл.—112,5°; т. кип. 6,7°. Давление пара при 0° 573,5 *мм* рт. ст. (исправленное).

Разъедает смазку кранов. Газ может сохраняться при низких давлениях до 100 *мм* рт. ст. Однако иногда и в этих условиях происходит полимеризация, которая наблюдается, как правило, при более высоких давлениях или в жидком состоянии. В результате полимеризации образуется красный растворимый в воде продукт. Присутствие фосфорного ангидрида ускоряет полимеризацию. C_3O_2 распадается при пропускании ее через нагретые стеклянные трубки и образует на внутренних поверхностях зеркало.

Растворима в сероуглероде и ксилоле; вода разлагает ее в течение часа количественно с образованием малоновой кислоты. С аммиаком образуется малонамид. D_4^0 1,114. Теплота образования 47,4 *ккал/моль*.

Литература. Stock A., Stoltzenberg H., Ber. dtsch. chem. Ges., 50, 498 (1917); Klemenc A., Wechsberg R., Wagner G., Monatsh. Chem., 66, 337 (1935); Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, 2 Aufl., Wien 1948, S. 164.

ХЛОРОКИСЬ УГЛЕРОДА (ОКСИХЛОРИД УГЛЕРОДА)

$COCl_2$

Очистка $COCl_2$, хранящейся в стальных баллонах

Возможные примеси: CO_2, CO, HCl, воздух, вода (всего около 1%).

I. ПРИ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВАХ

$COCl_2$ выпускают из стального баллона и конденсируют охлаждающей смесью льда с поваренной солью. Для удаления летучих составных частей дают выкипеть приблизительно $^1/_5$ части конденсата и фракционируют остаток в высоком вакууме до тех пор, пока все фракции не будут иметь одинаковое давление пара. Контроль: давление пара при 0° 556,5 *мм* рт. ст.

II. ПРИ ЗНАЧИТЕЛЬНЫХ КОЛИЧЕСТВАХ И МЕНЬШИХ ТРЕБОВАНИЯХ К ЧИСТОТЕ ПРЕПАРАТА

В колбе с припаянной газоподводящей трубкой $COCl_2$ конденсируют охлаждающей смесью льда с поваренной солью. На колбе установлен в качестве фракционировочной насадки шариковый холодильник, охлаждаемый водой. К последнему присоединена насадка Гемпеля, наполненная водой, имеющей температуру 7—8°. Затем следует нисходящий холодильник, охлаждаемый смесью льда с поваренной солью и соединенный с приемником. Охлаждающую смесь отнимают от колбы, дают выкипеть $^1/_5$ части жидкости, затем охлаждают приемник охлаждающей смесью и конденсируют в нем $COCl_2$. Примеси составляют менее 0,4%.

Аналитическое определение $COCl_2$ производят путем встряхивания ее с водным раствором анилина. Образующуюся дифенилмочевину определяют весовым путем или колориметрически после ее превращения в аммиак.

Синонимы. Фосген, хлористый карбонил.

Свойства. Мол. вес 98,92. Бесцветный очень ядовитый газ удушающего запаха, напоминающего запах гнилого сена.

Т. пл.—126°; т. кип. 8,2°; критическая температура 181,7°; критическое давление 55,3 *ат*; давление пара при 0° 556,5 *мм* рт. ст.

Сильно разъедает смазку кранов. Продукт хранят в стеклянных сосудах при 0°. При более высокой температуре он действует на иенское стекло сильнее, чем на обычное стекло. Газ плохо растворим в холодной воде. При действии горячей воды легко гидролизуется с образованием HCl и CO_2. Хорошо растворяется в бензоле, толуоле, ледяной уксусной кислоте, четыреххлористом углероде и гексаметилентетрамине, а также в треххлористом мышьяке и однохлористой сере. При нагревании распадается на окись углерода и хлор (при 503° 50%; при 800° 100%). $D_ж^0$ 1,436 $D_{газ}^{18,5}$ 1,392. Теплота образования—53,5 *ккал/моль*.

Литература. I. Stock A., Wustrow E., Z. anorg. Chem., 147, 245 (1925).

II. Paternò E., Mazzuchelli A., Gazz. chim. ital. 50, 30 (1920).

СЕРОУГЛЕРОД (ДИСУЛЬФИД УГЛЕРОДА)

CS_2

Очистка продажного препарата

В обыкновенном сероуглероде возможно присутствие следующих примесей: растворенной серы, серово́дорода, сернистой и серной кислот, органических производных серы, воды.

500 *мл* сероуглерода встряхивают в течение часа со 100—200 *г* ртути и небольшим количеством фосфорного ангидрида, затем жидкость фильтруют и фильтрат фракционируют на фракционировочной колонке, по возможности, в темноте. Низкокипящий первый погон, а также наиболее высококипящий конечный погон (обнаруживаемый по пожелтению остатка в перегонной колбе) отбрасывают. Главную массу дестиллята снова встряхивают со ртутью и фосфорным ангидридом и фракционируют снова, отбрасывая первый и последний погоны. Такую перегонку повторяют до прекращения образования черного осадка сернистой ртути. При высоких требованиях к чистоте препарата последний необходимо подвергнуть фракционированию в высоком вакууме. Если в качестве примеси присутствует только сероводород, то очистку можно ограничить фракционированной перегонкой.

Испытание на чистоту. Проба на остаток: при выпаривании 50 *мл* сероуглерода на водяной бане не должно получаться никакого остатка. Проба на присутствие растворенной серы: при встряхивании жидкости в сухом сосуде с сухой ртутью поверхность последней не должна покрываться темным налетом. Проба на присутствие сероводорода: при встряхивании с карбонатом свинца не должно появляться бурого окрашивания. Проба на присутствие сернистой и серной кислот: если в сероуглероде содержится примесь этих кислот, то после встряхивания с водой последняя будет иметь кислую реакцию.

Синоним. Ангидрид дитиоугольной кислоты.

Свойства. Мол. вес 76,13. Прозрачная как вода, сильно преломляющая жидкость с эфирным запахом. Т. затв. —111,6°; т. пл. —108,6°; т. кип. 46,25°; критическая температура 273,05°. n_D^{18} 1,6295; давление пара при 0° 127,3 *мм* рт. ст.

После длительного стояния, особенно на свету, происходит разложение, обнаруживаемое по неприятному запаху. Сгорает синим пламенем с образованием двуокиси углерода и сернистого ангидрида; температура самовоспламенения 236°.

Растворимость в воде невелика; в этиловом спирте, бензине, эфире, эфирных и жирных маслах растворяется хорошо.

D_4^0 1,293; D_4^{20} 1,262.

Теплота образования 20,9 *ккал/моль*.

Литература. Stock A., Brandt A., Fischer H., Ber. dtsch. chem. Ges., 58, 643 (1925); Vanino L., Handb. d. präp. Chem., 2 Aufl., Bd. I Stuttgart, 1921.

ТИОНЕДООКИСЬ УГЛЕРОДА (ТРИКАРБОДИСУЛЬФИД)

C_3S_2

Образуется из жидкого сероуглерода в электрической дуге с цинковым анодом:

$$3CS_2 + 4Zn = C_3S_2 + 4ZnS$$
$$228{,}45 \quad 261{,}51 \quad 100{,}17 \quad 389{,}80$$

В двухлитровую круглодонную колбу, охлаждаемую до самого горла льдом, наливают 1500 *мл* CS_2 наивысшей чистоты, который предварительно встряхивают со ртутью и с фосфорным ангидридом и затем фракционируют. Отверстие колбы неплотно закрывают пробкой с тремя отверстиями—для пропускания двуокиси углерода и для введения обоих держателей электродов, сделанных из латунной проволоки диаметром 6 *мм*. Цилиндрический цинковый анод (15—20 *мм* длиной и 6 *мм* диаметром) поддерживается на нижнем конце дважды согнутой под прямым углом латунной проволокой и находится непосредственно над дном колбы. Против него находится графитовый электрод (длиной 80 *мм* и диаметром 12 *мм*), смонтированный на другой латунной проволоке. Верхний конец этой латунной проволоки передвигается механически вниз при помощи дифференциального регулятора дуги, так чтобы эта дуга не оборвалась, несмотря на испарение электродов.

Затем через колбу пропускают двуокись углерода, приводят оба электрода в соприкосновение, включают ток и затем разъединяют электроды для образования дуги. Сила тока должна достигать 4—5 *а*, напряжение на клеммах во время опыта должно быть 20—25 *в*. Раствор сероуглерода становится скоро непрозрачным из-за образования распыленного углерода.

Продукт реакции, представляющий собой буро-красную жидкость с резким запахом, отфильтровывают и остаток промывают небольшим количеством сероуглерода. Фильтрат встряхивают с 200 *г* ртути и небольшим количеством фосфорного ангидрида. После фильтрования выпаривают $^4/_5$ жидкости на водяной бане и из установки при комнатной температуре насосом отсасывают весь CS_2. Остающуюся в колбе красную жидкость перегоняют в высоком вакууме в приемник, охлажденный до —40°, в котором C_3S_2 конденсируется в виде желто-красного твердого вещества высокой чистоты. При горении электрической дуги в течение 5 час. выход C_3S_2 составляет 800—850 *мг* (50% теоретически вычисленного количества).

Определение содержания C_3S_2 в препарате. Упаренный до нескольких миллилитров сероуглеродный раствор (100 *мл*) перегоняют до конца в высоком вакууме в конденсационный сосуд; конденсат, состоящий только из CS_2 и C_3S_2, обрабатывают избытком брома и оставляют на несколько часов, после чего выпаривают в токе сухого воздуха. Сухой остаток представляет собой желтый устойчивый на воздухе бромид $C_3S_2Br_6$.

Синонимы. Субсульфид углерода, ангидрид тритиоугольной кислоты.

Свойства. Яркокрасная, сильно преломляющая жидкость с резким раздражающим слизистые оболочки запахом.

Т. пл.—0,5°. Давление пара при 50° 8 *мм* рт. ст.; при 90° 48 *мм* рт. ст.

Разлагается при температуре выше 90°. Растворы C_3S_2 в сероуглероде, содержащем более 1% C_3S_2, неустойчивы; они постепенно выделяют черные продукты полимеризации. Солнечный свет действует аналогичным образом и на более разбавленные растворы. При 160° из чистой C_3S_2 образуется твердый черный продукт. С анилином C_3S_2 образует тиомалонанилид.

Литература. Stock A., Praetorius P., Ber. dtsch. chem. Ges., 45, 3568 (1912); Stock A., Brandt A., Fischer H., ibid., 58, 643 (1925).

СЕРООКИСЬ УГЛЕРОДА (ОКСИСУЛЬФИД УГЛЕРОДА)

COS

I. $$CO + S = COS$$
$$22{,}4\ л \quad 32{,}07 \quad 22{,}1\ л$$

Воздух из установки (рис. 190) вытесняют, пропуская через нее окись углерода, затем нагревают до кипения чистую серу, находящуюся в сосуде *1*, а боковую трубку *2* нагревают в электрической печи до 350°. Образовавшаяся COS проходит вместе с окисью углерода через сосуды *3—7* и конденсируется в ловушке *8*; при этом трубку *5* охлаждают до —20°, а трубки *6* и *7*—до —60°. Конденсированный продукт содержит еще около 2% примесей, от которых его очищают фракционированием в высоком вакууме.

Скорость пропускания газа регулируют таким образом, чтобы поблизости от охлажденной резиновой пробки не оказалось чересчур много пылеобразной серы; в противном случае легко может произойти закупорка трубки. Оптимальная скорость течения газа около 8 *л/час*; в этом случае выход достигает 75%.

II. $2NH_4CNS + 2H_2SO_4 + 2H_2O = 2(NH_4)_2SO_4 + 2COS$

152,26 196,18 264,30 *44,2 л*

В круглодонную колбу, снабженную газоотводной трубкой и находящуюся в водяной бане, вносят охлажденную смесь 2080 *г* концентрированной серной кислоты и 1000 *г* воды.

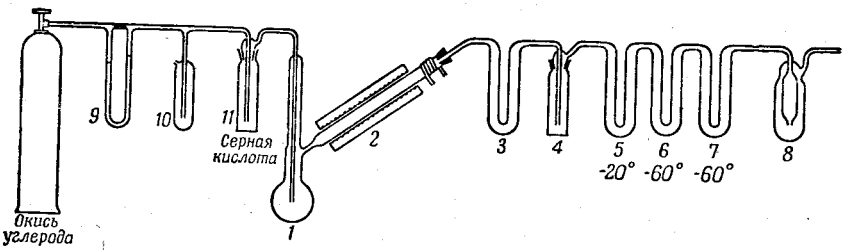


Рис. 190. Получение сероокиси углерода.

1—реакционный сосуд; *2*—реакционная трубка длиной 400 *мм* диаметром 25 *мм*, наполненная кусками пемзы величиной с горошину (верхний конец трубки охлаждается при помощи свинцового змеевика); *3*, *5*—*7*—U-образные трубки; *4*—промывная склянка с 33%-ным раствором едкого натра, охлаждаемая ледяной водой; *8*—ловушка для вымораживания; *9*—реометр; *10*—предохранительный клапан.

К этой смеси из капельной воронки приливают 200 *мл* насыщенного раствора NH_4CNS. Водяную баню нагревают до температуры около 30°, после чего начинается сильное выделение газа. Время от времени раствор встряхивают. Образовавшийся газ (в котором могут быть примеси аммиака, сероводорода, сероуглерода, двуокиси углерода, цианистого натрия, воды и т. п.) пропускают через 10-шариковую трубку, заполненную 33%-ным раствором едкого натра; затем газ высушивают в двух наполненных известью колонках и колонке, наполненной хлористым кальцием, и, наконец, конденсируют в U-образной трубке, охлажденной до —70°. Выход 75% (считая на HNCS).

От примешанной двуокиси углерода (0,1 об.%) полученный газ отделяют фракционированием в высоком вакууме. Качественно присутствие двуокиси углерода в сероокиси углерода устанавливают обработкой газа раствором $Ba(OH)_2$, поскольку COS в первый момент после приведения во взаимодействие с $Ba(OH)_2$ заметно не реагирует.

Синонимы. Карбонилсульфид, сернистый карбонил.

Свойства. Мол. вес 60,07. Бесцветный, ядовитый газ со слабым запахом.

Т. пл. —138,2°; т. кип.—50,2°. Давление пара при —75° 210 *мм* рт. ст. Смеси воздуха с COS при содержании 11,9—26,5 об. % COS взрывчаты.

Распадается при 300° на окись углерода и серу. На воздухе горит голубым пламенем с образованием двуокиси углерода и сернистого ангидрида. В сухом состоянии COS устойчива; вода и водяной пар гидролизуют ее. Вода реагирует с COS медленно с образованием двуокиси углерода и сероводорода; раствор едкого кали поглощает и быстро разлагает COS.

Растворимость COS: при 20° 0,54 *мл* в 1 *г* воды; при 22°8 *мл* в 1 *мл* спирта; при 22° 15 *мл* в 1 *мл* толуола. Еще лучше COS растворяется в сероуглероде. $D^{-87}_{ж}$ 1,24; $D^{0}_{газ}$ 1,073 *г/л*.

Теплота образования—34,1 *ккал/моль*.

Литература. I. Stock A., Kuss E., Ber. dtsch. chem. Ges., 50, 159 (1917); Klemenc A., Z. anorg. Chem., 191, 246 (1930).

II. Klason P., J. prakt. Chem., (2) 36, 67 (1887).

СЕЛЕНООКИСЬ УГЛЕРОДА (ОКСИСЕЛЕНИД УГЛЕРОДА)

COSe

$CO + Se = COSe$

22,4 л 78,96 *22,2 л*

Окись углерода, образующуюся при взаимодействии муравьиной и фосфорной кислот, пропускают через 50%-ный раствор едкого кали, высушивают действием едкого кали, хлористого кальция и фосфорного ангидрида и пропускают через реометр над селеном, нагреваемым в колбе из стекла супремакс или из кварцевого стекла до 780°. Вследствие образования летучей селеновой пыли применяют сосуд *1*, изображенный на рис. 190, но в данном случае реакционную трубку *2* не заполняют кусками пемзы и не нагревают. Затем газ пропускают через различные конденсационные сосуды, охлаждаемые льдом, сухим льдом и жидким воздухом. Конденсат, полученный при охлаждении жидким воздухом, подвергают фракционированной перегонке в высоком вакууме. Выход при подаче 15 *л* окиси углерода в час: 9,05 об.% при применении стекла супремакс и 9,84 об. % при применении кварцевого стекла.

Определение выхода. Газовую смесь пропускают через стеклянный грушевидный сосуд известного объема и в течение 15 мин. подвергают гидроли-

зу 2 н. раствором едкого натра; затем через раствор при нагревании пропускают воздух; выделившийся селен после промывания водой и метиловым спиртом и сушки при 105° взвешивают.

Анализ. Взвешенное количество COSe поглощают раствором бромноватистокислого калия; после окончания реакции к раствору добавляют концентрированную соляную кислоту до слабокислой реакции и восстанавливают COSe при 70° сульфатом гидразина до элементарного селена. После охлаждения смесь фильтруют, осадок промывают водой и метиловым спиртом, высушивают при 105° и взвешивают.

Еще один метод получения. COSe можно получить по уравнению

$$Al_2Se_3+3COCl_2=2AlCl_3+3COSe$$

[O. Glemser, T. Risler, Z. Naturforsch., **3b**, 1 (1948)].

Синонимы. Карбонилселенид, селенистый карбонил.

Свойства. Мол. вес 106,97. Бесцветный, очень ядовитый газ с характерным запахом, напоминающим запах селенистого водорода.

Т. пл. —124,4°; т. кип. —21,7°; критическая температура 121,1°. Давление пара при —31,4° 498,7 *мм* рт. ст.

Гидролизуется водой или водяным паром с выделением красного селена. Кислоты действуют на COSe медленно, окисляющие кислоты и пергидроль окисляют его до SeO_3^{2-}. Щелочные растворы гидролизуют COSe быстро и количественно до ионов Se^{2-} и CO_3^{2-}. Расщепляется при соприкосновении с пористыми телами, например с активированным углем, образуя окись углерода и селен. COSe хорошо растворима в $COCl_2$.

$D_{ж}^{-1}$ 1,812.

Литература. Pearson T. G., Robinson P. L., J. Chem. Soc. (London), **1932**, 652; Glemser O., Risler T., Z. Naturforsch., **3b**, 1 (1948).

СЕЛЕНОУГЛЕРОД (ДИСЕЛЕНИД УГЛЕРОДА)

CSe_2

I. $$CH_2Cl_2+2Se=CSe_2+2HCl$$
$$84{,}94 \quad 157{,}92 \quad 169{,}93$$

В соответствии с рис. 191 ток сухого азота насыщают парами CH_2Cl_2 и газовую смесь пропускают в колбу из тугоплавкого стекла, в котором нагревают селен до 550—600°. Сырой продукт выделяется в приемнике, снабженном холодильником Либиха. После выключения охлаждающей воды жидкость перегоняют при нормальном давлении в охлажденную до —80° колбу, отделяют от воды и высушивают хлористым кальцием. Затем продукт реакции перегоняют при 46° и 50 *мм* рт. ст. на фракционирующей колонке (30 *см*).

В зоне реакции образуется углеродистый осадок, который иногда тормозит реакцию. Это затруднение можно обойти, вводя селен небольшими порциями.

Выход повышается при проведении реакции в сосуде той же формы, как и при получении COS (рис. 190) и при нагревании боковой трубки *2*, остающейся в данном случае пустой, в электрической печи до 200°. Унос красной селеновой пыли газовым потоком вследствие этого сильно затруднен. Выход CSe_2 составляет 52%, считая на взятый селен.

II. $$CCl_4+2H_2Se=CSe_2+4HCl$$
$$153{,}84 \quad 44{,}8\ л \quad 169{,}93$$

Ток азота, не содержащий воздуха, пропускают в наполненную водой промывную склянку с пористой стеклянной пластинкой; температуру склянки поддерживают на уровне 64°

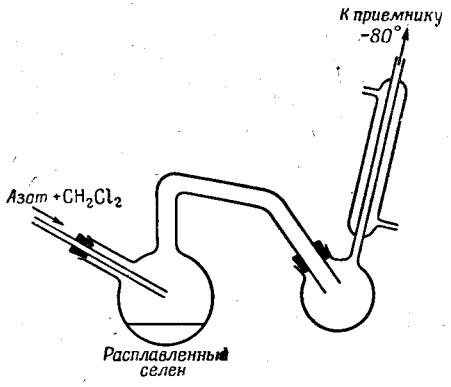


Рис. 191. Получение селеноуглерода.

(давление водяного пара 180 *мм* рт. ст.); после этого смесь газов пропускают без конденсации водяных паров через трубку, наполненную измельченным в порошок Al_2Se_3 и пемзой. Отходящую смесь газов азота и селенистого водорода высушивают над хлористым кальцием. Подобным же образом во второй промывной склянке (температура 20°, давление 90 *мм* рт. ст.) азот насыщают четыреххлористым углеродом. Скорость обоих газовых потоков 6 *л/час*; их пропускают совместно через трубку из иенского стекла (длиной 500 *мм*), нагретую до 500°, а затем через два конденсационных сосуда, охлажденных до —70° (смесью сухого льда с ацетоном). По окончании реакции к конденсату добавляют воду и отгоняют CCl_4 и CSe_2 от менее летучих примесей (например, от хлоридов селена). Дестиллят подвергают перегонке на колонке со спиралью Видмера сначала при нормальном давлении, а затем при давлении 125 *мм* рт. ст. При 68° перегоняется почти чистый CSe_2, который можно еще подвергнуть дальнейшей фракционировке.

Свойства. Золотисто-желтая сильно преломляющая жидкость, имеющая запах гнилой редьки. Т. пл. —45,5°; т. кип. 125—126° (760 *мм* рт. ст.). Давление пара при 0° 4,7 *мм* рт. ст.: n_D^{20} 1,845. Отличается высокой светочувствительностью; при стоянии приобретает сначала

коричневый, а затем черный цвет. Сгорает с трудом. При нагревании в запаянной трубке до 150° переходит в черную твердую массу (полимеры?). В воде не растворяется; растворяется с окрашиванием в желтый цвет в сероуглероде, четыреххлористом углероде, эфире, бензоле, нитробензоле, диоксане, уксусном эфире, ацетоне. Менее растворим в ледяной уксусной кислоте и спирте, которые при этом его быстро разлагают; также действует на него и пиридин. Серный цвет хорошо растворяется в CSe_2, красный селен почти не растворяется. Концентрированная азотная кислота разлагает CSe_2 при кипячении; концентрированный раствор едкого натра сильно разлагает CSe_2 только при нагревании. D_4^{20} 2,682. Теплота образования 34 *ккал/моль*.

Литература. I. Ives I. G., Pittman R. W., Warchlaw W., J. Chem. Soc. (London), **1947**, 1080.

II. Grimm H. G., Metzger H., Ber. dtsch. chem. Ges., **69**, 1356 (1936).

ЦИАНИСТЫЙ ВОДОРОД

HCN

I. $$2NaCN + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCN$$
98,02 98,09 142,07 54,06

Длинногорлую круглодонную колбу *1* (рис. 192), в которой находится смесь 1000 *г* концентрированной H_2SO_4, 400 *мл* воды и 20 *г* $FeSO_4$, а также кипятильные бусы или пемза, нагревают на водяной бане до 90° и осторожно по каплям приливают из воронки *2* раствор 1000 *г* технического NaCN в 1200 *мл* воды. Приблизительно через $1—1^1/_2$ часа разложение заканчивается; после этого водяную баню доводят до кипения и в течение получаса полностью отгоняют HCN. Водяные пары конденсируются в холодильнике *3*, в колбе *4*, содержащей 20 *мл* 2 н. раствора H_2SO_4 и несколько кипятильных бус, а также в колбе *5* со слоем стеклянной ваты, на котором помещено 200 *г* хлористого кальция; в обеих колбах поддерживают температуру 50°. HCN конденсируют в склянке *6* на шлифах охлажденной смесью льда с поваренной солью, к которой для безопасности присоединена еще вторая склянка со шлифами. Выход 550 *г* HCN.

II. $$K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + (\cdot 3H_2O) + 6HCN$$
422,43 294,27 348,54 151,92 162,18

В двухлитровой круглодонной колбе не слишком тонко измельченную $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ обливают охлажденной смесью 160 *г* концентрированной H_2SO_4 и 250 *г* воды. Колбу плотно закрывают резиновой пробкой, через которую проходит стеклянная трубка длиной 400 *мм* и диаметром 10 *мм*. Верхний конец трубки присоединен при помощи направленной вниз стеклянной трубки меньшего диаметра к трем последовательно включенным хлоркальциевым трубкам, погруженным до самого верха в водяную баню, нагретую до 40°. За этими трубками имеется трехходовой кран, при помощи которого в любой момент можно осуществить выпуск газа в вытяжной канал. За этим краном следует клапан с ртутным затвором и за ним холодильник Либиха, нижний конец которого при помощи резиновой пробки с двумя отверстиями можно плотно присоединить к хорошо охлаждаемой круглодонной колбе; через другое отверстие пробки газ можно выпустить в вытяжной канал.

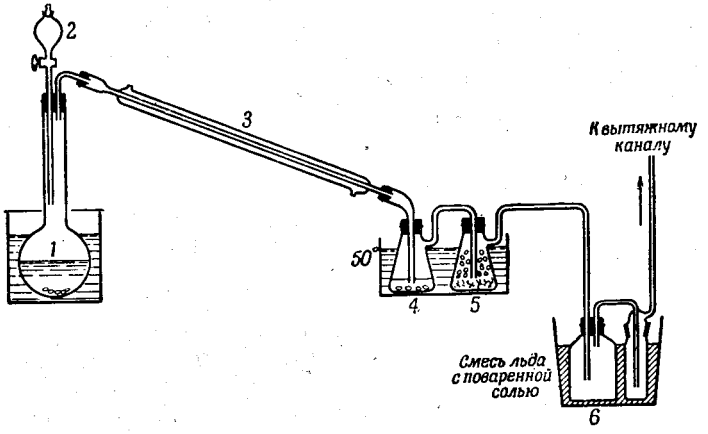


Рис. 192. Получение цианистого водорода.
1—колба для получения HCN (емкость 5 *л*, нагревание до 90°); *2*—капельная воронка; *3*—холодильник; *4*, *5*—колбы для отсасывания; *6*—склянка.

При не очень сильном нагревании (песчаная баня или асбестовая тарелка) HCN конденсируют в холодильнике Либиха и в круглодонной колбе.

Для очистки HCN перегоняют три раза, отбрасывая первый и последний погоны, затем фракционируют на вакуумной колонке. В случае особо высоких требований к чистоте препарата его перегоняют в высоком вакууме.

Хранение HCN. При хранении HCN к нему необходимо добавить 2 капли концентрированной соляной кислоты; хранить его необходимо в склянке, находящейся в ледяном шкафу. Притертую пробку склянки необходимо укреплять проволочным зажимом.

Еще один метод получения. HCN можно получить из $Hg(CN)_2$ и H_2S [J. R. Partington, M. F. Caroll, Phil. Mag., (6) **49**, 665 (1925)].

Синонимы. Синильная кислота, нитрил муравьиной кислоты.

Свойства. Мол. вес 27,03. Бесцветный, очень ядовитый газ с запахом горького миндаля. Т. пл. —13,24°; т. кип. 25,70°; критическая температура 183,5°. Критическое давление 55 *ат*; давление пара в тройной точке 140 *мм* рт. ст.; n_D^{10} 1,2675.

Горит красновато-синим пламенем. С водой, спиртом и эфиром смешивается во всех отношениях. Слабая кислота.

D^0 0,715; $D_{ж}^{18}$ 0,691. Теплота образования 30,7 *ккал/моль*.

Литература. I. Slotta K. H., Ber. dtsch. chem. Ges., **67**, 1028 (1934).

II. Gattermann L., Liebigs Ann., **357**, 318 (1907).

ДИЦИАН

$(CN)_2$

I. $2CuSO_4 + 4KCN = 2CuCN + 2K_2SO_4 + (CN)_2$

$(\cdot 5H_2O)$

499,42 260,48 179,12 348,54 *22,4 л*

В двухлитровую круглодонную колбу, снабженную пробкой с двумя отверстиями для капельной воронки и газоотводной трубки, приливают по каплям к 500 *г* тонкоизмельченного $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ раствор цианистого калия с такой скоростью, с которой происходит выделение газа; при замедлении выделения $(CN)_2$ колбу со смесью нагревают на водяной бане. $(CN)_2$ проходит через пустую охлажденную льдом промывную склянку и хлоркальциевую трубку и конденсируется в приемнике, охлажденном до —55°.

Для регенерации образовавшегося CuCN жидкость после прекращения выделения газа сливают с осадка и к влажному цианиду приливают около 1,2 *л* раствора $FeCl_3$ (D 1,26), после чего снова можно получать $(CN)_2$.

Для очистки $(CN)_2$ пропускают в вакууме через трубку, наполненную фосфорным ангидридом (длиной 300 *мм* и диаметром 30 *мм*), и конденсируют газ жидким воздухом. Конденсат можно подвергнуть фракционированию в высоком вакууме.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ AgCN

а) ПОЛУЧЕНИЕ ЦИАНИДА СЕРЕБРА AgCN

$$AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3$$

169,89 65,12 133,90 101,11

Насыщенный на холоду раствор $AgNO_3$ осаждают вычисленным количеством 78%-ного раствора KCN, быстро фильтруют и тотчас же нагревают с раствором аммиака (D 0,88). Выпавший после охлаждения осадок AgCN перекристаллизовывают подобным же образом еще два раза из аммиака и после этого высушивают в течение 4 суток при 140° для удаления аммиака и воды.

AgCN представляет собой светлокоричневый порошок, не чувствительный к свету и трудно растворимый в кислотах.

б) ДИЦИАН $(CN)_2$

$$2AgCN = (CN)_2 + 2Ag$$

267,80 *22,4 л* 215,76

Порошкообразный AgCN помещают в трубку из тугоплавкого стекла, связанную с высоковакуумной установкой. Сначала из вещества при 280—330° в высоком вакууме удаляют газы, затем нагревают его до 330—380°. При этом наступает разложение с выделением $(CN)_2$. После пропускания газа через осушительную трубку (с фосфорным ангидридом) его конденсируют путем охлаждения жидким воздухом. Сравнительно уже чистый продукт фракционируют дополнительно в высоком вакууме.

Еще один метод получения. Дициан можно получить путем термического разложения $Hg(CN)_2$; однако применение AgCN для этой цели выгоднее, так как $Hg(CN)_2$ легко возгоняется без выделения $(CN)_2$. [J. H. Perry, D. C. Bardwell, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2629 (1925)].

Синонимы. Циан, динитрил щавелевой кислоты.

Свойства. Мол. вес 52,04. Бесцветный ядовитый газ резкого запаха, вызывает слезотечение. Т. пл. —27,83°; т. кип. —21,15°; критическая температура 218,30°; критическое давление 59,75 *ат*.

Горит пламенем цвета персика с голубоватой каймой. Смесь с 14 об. % кислорода взрывчата.

В воде, спирте и эфире растворим; однако растворы скоро разлагаются. Полимеризуется с образованием твердого черно-бурого паранана уже на солнечном свету или при нагревании. С водой дициан образует HCN и HNCO («псевдогалоген»).

$D^{т\text{-}кип}$ 0,0954. Теплота образования 62,0 *ккал/моль*.

Литература. I. Morris J. Mc., Badger R. M., J. Am. Chem. Soc., 55, 1954 (1933).

II. Cook R. P., Robinson P. L., J. Chem. Soc. (London), 1935, 1001.

ХЛОРИСТЫЙ ЦИАН

CNCl

I. $$NaCN + Cl_2 = NaCl + CNCl$$
$$49{,}02 \quad 70{,}91 \quad 58{,}46 \quad 61{,}48$$

В полулитровую трехгорлую колбу (рис. 193), снабженную мешалкой с ртутным затвором и газоподводящей и газоотводной трубками, вносят 49 *г* сухого тонкоизмельченного NaCN

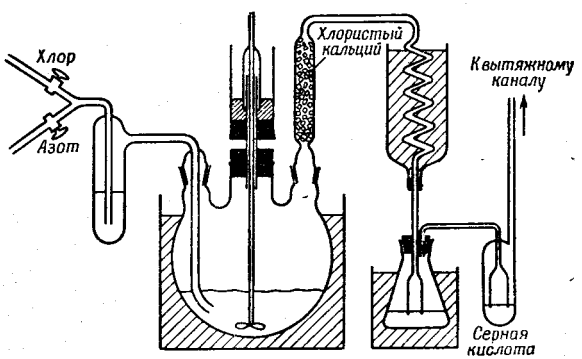


Рис. 193. Получение хлористого циана.

и 170 *мл* четыреххлористого углерода, охлаждают эту смесь льдом с поваренной солью до температуры от —5 до —10°. Затем через газоподводящую трубку в колбу пропускают азот для вытеснения воздуха. К смеси приливают 2 *мл* ледяной уксусной кислоты, пускают мешалку и приступают к пропусканию хлора, скорость тока которого устанавливают таким образом, чтобы весь хлор поглощался и через присоединенную в конце всей системы промывную склянку не проходили пузырьки газа. Температуру необходимо поддерживать на уровне —5° или еще ниже, так как в противном случае CNCl будет вступать в реакцию с NaCN с образованием $(CN)_x$. Приблизительно через 4,5 часа реакция заканчивается. Приемник охлаждают сухим льдом с ацетоном до —40°, змеевиковый холодильник окружают смесью льда с поваренной солью и вместо хлора через всю установку снова медленно пропускают азот. В течение 1—$1^1/_2$ часа температуру в трехгорлой колбе доводят до 60—65°, чтобы отогнать весь CNCl. Вытеснение хлора, растворенного в CNCl, можно осуществить путем присоединения к конической колбе, содержащей дестиллят, фракционирующей колонки, охлаждаемой до —25°. Пользуясь этой колонкой в качестве обратного холодильника для CNCl, можно отогнать хлор в газообразном состоянии. Можно также освободить продукт реакции от хлора при —79° в вакуумной установке и подвергнуть его последующей фракционировке. Выход 44—47 *г* (72—77%).

II. Клеменц описывает метод получения CNCl в водной среде в соответствии со следующими реакциями:

$$4KCN + ZnSO_4 \cdot 7H_2O = K_2[Zn(CN)_4] + K_2SO_4 + 7H_2O,$$

$$K_2[Zn(CN)_4] + 4Cl_2 = 4CNCl + 2KCl + ZnCl_2,$$

с последующей очисткой действием окиси цинка, карбоната кальция и гидроокиси кальция или путем фракционированной перегонки в вакууме.

Свойства. Бесцветная жидкость или бесцветный слезоточивый газ. Т. пл. —6,5°; т. кип. 13°. D^4 1,218. Упругость пара при 0° 445 *мм* рт. ст. Немного действует на ртуть. Чистый CNCl не полимеризуется. CNCl чрезвычайно ядовит и поэтому получать его и работать с ним можно только в вытяжных шкафах с хорошей тягой. Экспериментатору настоятельно рекомендуется при работе с CNCl надевать противогаз. Растворимость при 20°: 2,5 *л* в 100 *мл* воды; 10 *л* в 100 *мл* спирта; 5 *л* в 100 *мл* эфира.

Литература. I. Jennings W. L., Scott W. B., J. Am. Chem. Soc., **41**, 1241 (1919); Coleman G. H., Leeper R. W., Schulze C. C., in Inorganic Syntheses, vol. II, New York—London, 1946, p. 90.

II. Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, 2 Aufl., Wien, 1948, S. 188; Klemenc A., Wagner G., Z. anorg. Chem., **235** 427 (1938); Held A., Bull. Soc. chim. France, (3) **17**, 287 (1897); Zappi E. V., Bull. Soc. chim. France, (3) **47**, 453 (1930).

БРОМИСТЫЙ ЦИАН

CNBr

I. $$2Br + NaCN = NaBr + CNBr$$
$$159{,}83 \quad 49{,}02 \quad 102{,}92 \quad 105{,}94$$

В двухлитровую колбу со шлифом, охлаждаемую смесью льда с поваренной солью, вносят под хорошо действующей тягой 1000 *г* брома (320 *мл*) и на бром наливают слой воды (150 *мл*). Затем при энергичном перемешивании приливают к смеси раствор 420 *г* NaCN (т. е. на $^1/_3$ больше теоретически необходимого количества) в 850 *мл* воды со скоростью одной капли в секунду. Температура реакционной смеси должна при этом оставаться ниже 20°. Следует остерегаться местного избытка цианида во избежание образования $(CN)_x$. Последние 150 *мл* раствора NaCN разбавляют равным объемом воды и дальнейшее приливание этого раствора по каплям осуществляют с регулировкой скорости вруч-

ную, причем колбу после каждого прибавления необходимо энергично встряхивать рукой. Когда при встряхивании появится не исчезающее коричневое окрашивание, остаток раствора NaCN отбрасывают (приливание раствора NaCN требует приблизительно 5 час.).

К круглодонной колбе (рис. 194) присоединяют широкую V-образную трубку, наполненную в своем коротком колене зерненым хлористым кальцием, и перегоняют на водяной бане CNBr из круглодонной колбы. Его собирают в служащую приемником 0,75-литровую

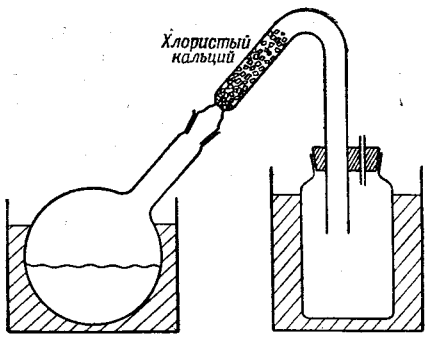


Рис. 194. Получение бромистого циана.

широкогорлую склянку для хранения порошков. CNBr имеет вид белоснежных кристаллов (выход 590 *г*, т. е. 90% теоретически вычисленного количества, считая на бром). В этом виде CNBr устойчив в течение продолжительного времени. Если CNBr имеет буроватую окраску, он неустойчив.

Служащую для хранения склянку лучше закупоривать не стеклянной пробкой, а парафинированной корковой.

II. Некоторое видоизменение этого метода в отношении количества исходных веществ, применяемых для получения препарата, описано в книге «Синт. орг. преп.», сб. 2, Издатинлит, 1949, стр. 123.

На 500 *г* Br наливают 50 *мл* воды и смесь обрабатывают раствором 170 *г* NaCN (т. е. количеством, приблизительно на 12,5% большим против стехиометрического) в 1200 *мл* воды (т. е. в количестве, в 2,5 раза большем, чем по методу I). Выход 73—85%.

Еще один метод получения. III. Чтобы избежать потери половины взятого брома (не используемого для образования CNBr), к раствору KCN или NaCN, по Змачинскому, приливают эквивалентное количество H_2SO_4 и теоретически необходимое количество брома в соответствии с уравнением:

$$2KCN+{}^1/_2H_2SO_4+2Br+Cl_2={}^1/_2K_2SO_4+KCl+HCl+2CNBr$$

По окончании реакции добавляют еще раз такое же количество KCN или NaCN, как и прежде, и пропускают хлор до тех пор, пока капля раствора не будет окрашивать в синий цвет иодокрахмальную бумажку. Температура в продолжение всей реакции поддерживается на уровне 0—5°.

Свойства. Мол. вес 105,93. Бесцветные иглы. Т. пл. 52°; т. кип. 61,6°. D^{20} 2,01. Растворим в эфире. Вследствие значительной ядовитости BrCN получение его и работу с ним следует проводить только под хорошей тягой. Экспериментатор должен защитить себя противогазом.

Литература. I. Slotta K. H., Ber. dtsch. chem. Ges., 67, 1029 (1934).

II. Хартман В., Дреджер Е., Синт. орг. преп., сб. 2, Издатинлит, 1949, стр. 123.

III. Zmaczynski E., Ber. dtsch. chem. Ges., 59, 711 (1926).

ИОДИСТЫЙ ЦИАН

CNJ

I. $$KCN + 2J = CNJ = KJ$$

65,12 253,82 152,93 166,01

К раствору 28 *г* KCN в 80 *мл* воды по порциям прибавляют на каждые 5 *г* раствора по 100 *г* тонкоизмельченного иода, причем добавление новой порции производят лишь после того, как ранее добавленное количество полностью прореагирует с KCN. После внесения приблизительно 80 *г* иода образуется белый осадок; после добавления всего количества иода реакционная смесь превращается в полужидкую белую массу.

Смесь дают охладиться и экстрагируют образовавшийся CNJ 100 *мл*, затем 80 *мл* и, наконец, 60 *мл* эфира. Эфир выпаривают в вакууме при обыкновенной температуре, а остаток растворяют в 96%-ном спирте до образования почти насыщенного раствора. Последний фильтруют и добавляют к нему такое количество воды, которое необходимо для образования неисчезающей мути. Через 24 часа CNJ выделяется в виде кристаллов, их отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают над хлористым кальцием.

II. Видоизмененный метод, не имеющий того недостатка, что половина взятого иода превращается в иодид щелочного металла, описали Гриньяр и Змачинский. В соответствии с уравнением

$$2KCN+2J+Cl_2=2CNJ+2KCl$$

во время реакции между KCN и иодом в реакционную смесь пропускают хлор или к раствору KCN или NaCN добавляют эквивалентное количество серной кислоты и теоретически необходимое количество иода, т. е. 1 моль иода на 1 моль взятого в первой стадии цианида.

По окончании реакции добавляют снова такое же количество KCN или NaCN, как и раньше, и пропускают хлор до тех пор, пока капля раствора KJ не будет окрашивать в синий цвет иодкрахмальную бумажку. Температуру во время всего процесса необходимо поддерживать на уровне 0—5°. Обработку производят так же, как указано выше.

Свойства. Бесцветные кристаллические шелковистые иглы. Т. пл. 146,5° (в запаянной трубке). CNJ возгоняется. Плохо растворим в холодной воде, спирте и эфире.

Литература. I. Z a p p i E. V., Bull. Soc. chim. France, (4) **47**, 455 (1930).

II. G r i n g n a r d V., C r o u z i e r P., Bull. Soc. chim. France, (4) 29, 215 (1921); Z m a c z y ń s k i E., Ber. dtsch. chem. Ges., **59**, 711 (1926).

ЦИАНОВАЯ КИСЛОТА

HNCO

Путем нагревания мочевины получают циануровую кислоту, при сухой перегонке переходящую в циановую кислоту.

а) ЦИАНУРОВАЯ КИСЛОТА $(CONH)_3$

Мочевину нагревают и полученный сырой продукт двукратно перекристаллизовывают из горячей воды; после первого фильтрования к 1 *л* раствора добавляют 10 *мл* концентрированной соляной кислоты.

Продажную циануровую кислоту можно также очистить путем перекристаллизации. Если этого не сделать, то из нее нельзя получить пригодную циановую кислоту, так как последняя при перегонке уже при —30° взрывается в связи с полимеризацией.

б) ЦИАНОВАЯ КИСЛОТА HNCO

В трубку из стекла супремакс (длиной 1000 *мм* и внутренним диаметром 25 *мм*) насыпают обезвоженную циануровую кислоту по длине трубки на протяжении около 700 *мм* таким образом, чтобы над слоем вещества оставался узкий проход для сухого азота, поступающего в один конец трубки. Другой конец трубки соединяют с двугорлым приемником емкостью 200 *мл*, погруженным в охлаждающую смесь из сухого льда и эфира. Начав пропускать ток азота, незаполненную часть трубки нагревают в трубчатой электрической печи длиной 250 *мм* до красного каления и лишь после этого конец печи надвигают на то место трубки, где начинается слой циануровой кислоты; затем по мере разложения циануровой кислоты печь передвигают дальше. Конденсирующийся в приемнике продукт реакции эвакуируют масляным насосом в продолжение нескольких часов при —80°, затем его встряхивают при—20° с фосфорным ангидридом, после чего перегоняют в приемник, охлаждаемый до —80°. Последняя очистка производится в высоком вакууме.

Во избежание закупорки реакционная трубка должна быть соединена с приемником отрезком трубки большого диаметра. Образующийся в трубке возгон не нагревают, потому что он выделяет много HCN, который лишь с трудом можно удалить.

У д а л е н и е HCN. Перед высушиванием продукта реакции его встряхивают в течение нескольких часов с небольшим количеством окиси серебра и затем перегоняют над фосфорным ангидридом. В необходимых случаях эту операцию повторяют. Выход 80%.

О п р е д е л е н и е с о д е р ж а н и я HCN в HNCO. Из предварительно охлажденной пипетки выливают при энергичном встряхивании тонкой струей 1 *мл* охлажденной до 0° HNCO в 40 *мл* 1,0 н. раствора едкого кали. HNCO связывается в виде цианата; CN^- оттитровывают раствором азотнокислого серебра, по Либиху.

Свойства. Мол. вес 43,03. Бесцветная жидкость с резким запахом. Т. кип. 23,5°; давление пара при 0° 271 *мм* рт. ст.

Растворяется в воде с разложением. При температуре ниже 150° полимеризуется с образованием циамелида $(HNCO)_3$, выше 150°—с образованием циануровой кислоты; жидкая циануровая кислота полимеризуется при 0° в продолжение часа с образованием смеси обоих упомянутых веществ. Разбавленные растворы циановой кислоты в эфире, бензоле и толуоле устойчивы неделями.

$D_ж^{-0}$ 1,156. Теплота образования—36,5 *ккал/моль*.

Литература. L i n h a r d M., Z. anorg. Chem., **236**, 200 (1938).

РОДАНИСТЫЙ ВОДОРОД

HNCS

$$\underset{97,19}{KNCS} + \underset{136,17}{KHSO_4} = \underset{174,27}{K_2SO_4} + \underset{59,10}{HNCS}$$

KNCS и $KHSO_4$ подвергают тонкому размолу и оставляют смесь в течение 3—4 недель над фосфорным ангидридом. После этого в установке, изображенной на рис. 195, в колбу *1* насыпают (соблюдая указанную ниже последовательность!) 250 *г* стеклянных бус диаметром 6—7 *мм*, 100 *г* KNCS вперемешку с бусами, затем покровный слой бус и, наконец, вычисленное количество $KHSO_4$, перемешанного со стеклянными бусами. Не смещая слоев, стеклянную колбу подвешивают в прочно укрепленном держателе и соединяют с одной стороны через притертый каплеуловитель *2* с горизонтальной трубкой *3*; другое притертое сое-

динение колбы *1* закрывают колпачком. Конденсация осуществляется в двух последовательно включенных сосудах *4* и *5*, у которых горла заканчиваются нормальными шлифами (25); соединительная трубка со шлифами соединяет одно горло каждого сосуда с ртутным манометром. Через другие горла сосудов проходят железо-константановые термопары с притертыми колпачками. Конденсационный сосуд *4* присоединен через боковой тубус к трехходовому крану *6*, а сосуд *5*—через другой тубус к трехходовому крану *7*, ведущему через колонку, наполненную негашеной известью, к насосу. Через кран *7* можно при необходимости подавать также и воздух.

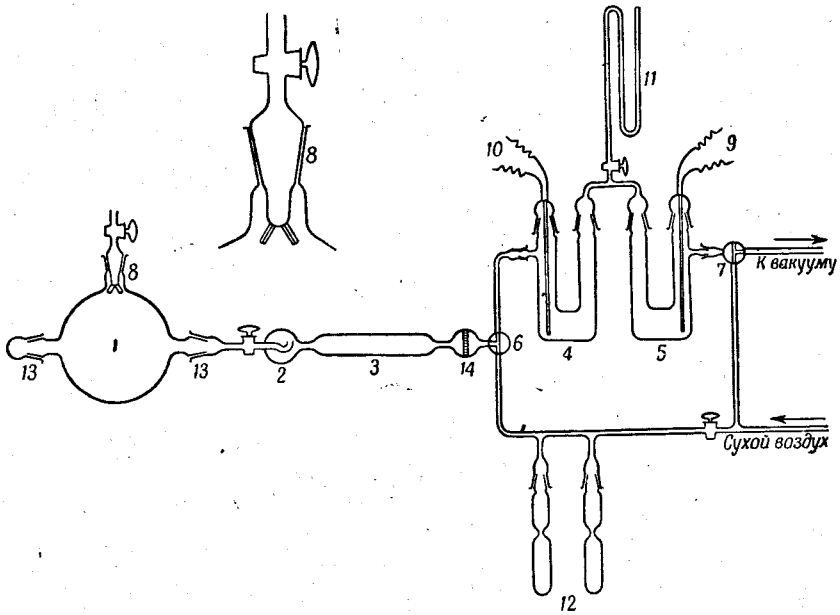


Рис. 195. Получение роданистого водорода.

1—колба из иенского стекла для выделения газа (емкость 2 *л*); *2*—каплеуловитель; *3*—осушительная трубка длиной 500 *мм* диаметром 50 мм, наполненная фосфорным ангидридом, кварцевой ватой и стеклянными палочками; *4*, *5*—конденсационные сосуды емкостью по 400 *мл*; *6*—трехходовой кран с каналами диаметром 20 *мм*; *7*—трехходовой кран; *8*—орошительное приспособление с двумя капиллярными соплами и краном; *9*, *10*—термопары железо-константановые; *11*—ртутный манометр; *12*—сосуды для проб на анализ; *13*—нормальные шлифы 25; *14*—пористая стеклянная пластинка (00).

Перед началом реакции сосуды нагревают в вакууме и охлаждают сосуд *4* воздухом при непрерывном откачивании. Кран к осушительной трубке *3* открыт. Затем колбу *1* вращают в течение 5—10 мин. вокруг ее оси, вследствие чего соли перемешиваются и перетираются бусами. При охлаждении колбы *1* выделяется HNCS. Чтобы колба сохранила комнатную температуру, необходимо поливать ее непрерывной струей тепловатой воды. Сначала масса окрашивается в розовый цвет от присутствия $[Fe(NCS)_3]$, затем приобретает цвет от белого до цвета слоновой кости; этот цвет не должен изменяться до конца реакции. Окрашивание массы в желтый цвет свидетельствует о разложении HNCS с выделением HCN. В этом случае необходимо закрыть кран *6* и выпустить газ, образовавшийся в результате этого разложения. При правильном методе работы цвет слоновой кости сохраняется в продолжение 1—$1^1/_2$ часа. После того как при непрерывном вращении колбы *1* прекратится образование HNCS, приводят в действие орошительное приспособление *8*, которое при открытом кране и энергичном вращении колбы *1* орошает массу водяным паром и мельчайшими водяными капельками. Поскольку добавление воды оказывает значительное влияние на количество и чистоту HNCS, оно должно быть ограничено узкими пределами; этого можно достигнуть при некоторой практике. Во время конденсации сосуд Дьюара под сосудом *4* поднимают все выше и выше до тех пор, пока, наконец, вся расширенная часть сосуда *4* не будет охлаждаться. Если наступит задержка газа в осушительной трубке *3*, то последнюю несколько раз поворачивают. Через 1—$1^1/_2$ часа

процесс заканчивают, закрыв кран *6*; его заканчивают еще раньше, если масса в колбе пожелтеет, запас фосфорного ангидрида в трубке *3* истощится или масса сильно окрасится в местах накопления в желтый цвет (разложение концентрированных растворов HNCS в присутствии минеральных кислот). В заключение продукт перегоняют в высоком вакууме в сосуд *5*. Получается практически чистый препарат (контроль точки плавления производится термопарой *9*). Выход 15—20 *г* твердого HNCS.

Анализ твердого конденсата. Часть вещества отгоняют в запаиваемый сосуд (на рис. 195 обозначен цифрой 12); этот сосуд запаивают, переносят в отмеренное, взятое в избытке количество 0,1 н. раствора KOH и отламывают кончик. Затем раствор фильтруют и осколки стекла взвешивают; таким образом определяется навеска. Берут 100 *мл* фильтрата, разбавленного водой до 250 *мл*, и производят обратное титрование избытка едкого кали 0,1 н. соляной кислотой; затем после подкисления азотной кислотой в другой порции раствора объемом 100 *мл* находят содержание HNCS, по Фольгарду.

Испытание на HCN. Испытание производят по методу Фольгарда (титрование раствором $AgNO_3$ в присутствии KJ) [L. Birckenbach, K. Sennewald, Liebigs Ann. Chem., 512, 38 (1934)].

Другой метод получения. Разбавленный водный раствор HNCS можно получить из NH_4NCS и воды при помощи ионообменных смол, например вофатита [R. Klement, Z. anorg. Chem., 260, 268 (1949)].

Синоним. Роданистоводородная кислота, тиоциановая кислота, нитрил тиоугольной кислоты.

Свойства. Белое вещество с эмалевым блеском. Т. пл. —110°.

Между —90 и —85° полимеризуется с образованием белой кристаллической массы. При осторожном нагревании в вакууме образуется светложелтая растворимая в эфире родануровая кислота [(HNCS)$_x$?], которая легко снова разлагается на HNCS. При нагревании при атмосферном давлении до комнатной температуры при доступе или без доступа воздуха HNCS или родануровая кислота медленно окрашивается в темнокрасный цвет. При температуре около 3° происходит быстрое превращение, сопровождающееся выделением значительного количества тепла, вспениванием и переходом всей массы в кашеобразное состояние. С водой смешивается во всех отношениях. Разбавленные растворы (с концентрацией < 5%) устойчивы. Очень сильная кислота.

Литература. Birckenbach L., Buchner E., Ber. dtsch. chem. Ges., **73,** 1153 (1940).

ДИРОДАН
$(SCN)_2$

От AgNCS, взвешенного в сероуглероде, действием брома отщепляют AgBr и таким образом получают $(SCN)_2$.

а) РОДАНИД СЕРЕБРА AgNCS

$$\underset{169,89}{AgNO_3} + \underset{97,19}{KNCS} = \underset{165,97}{AgNCS} + \underset{101,11}{KNO_3}$$

Раствор $AgNO_3$ осаждают вычисленным количеством KNCS, осадок промывают с декантацией, отфильтровывают и высушивают при 70°.

б) ДИРОДАН $(SCN)_2$

$$\underset{331,94}{2AgNCS} + \underset{159,83}{Br_2} = \underset{375,60}{2AgBr} + \underset{116,18}{(SCN)_2}$$

К 50 *мл* сероуглерода, перегнанного над фосфорным ангидридом, добавляют 17,0 *г* AgNCS и затем при взбалтывании—8 *г* брома. Через несколько минут реакция заканчивается. Раствор отфильтровывают от образовавшегося AgBr

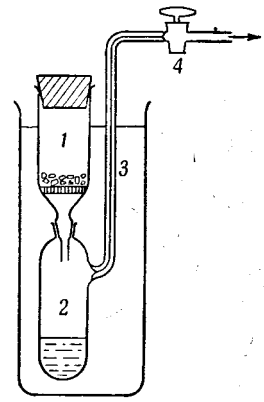


Рис. 196. Получение твердого дирodана.

1—фильтровальная трубка; *2*—приемник емкостью около 50 *мл*; *3*—капиллярная трубка; *4*—кран, соединяющий трубку с колбой для отсасывания.

(и некоторого количества AgNCS) и охлаждают в пробирке приблизительно до —70° (сухой лед с ацетоном); при этом выделяется $(SCN)_2$.

Отделение $(SCN)_2$ от сероуглерода осуществляют в приборе, изображенном на рис. 196, который почти целиком погружают в охлаждающую баню с температурой —70° (фильтрующая стеклянная пластинка должна быть приблизительно на 2 *см* ниже поверхности жидкости). По окончании фильтрования фильтровальную трубку сверху тотчас же закрывают резиновой пробкой, эвакуируют, пропускают через нее по прошествии некоторого времени сухой воздух, извлекают прибор из охлаждающей бани и быстро заменяют приемник, содержащий маточный раствор, другим пустым приемником. В этот приемник наливают некоторое количество концентрированной серной кислоты для защиты от влаги воздуха. После этого прибор снова погружают в охлаждающую смесь, эвакуируют и через некоторое время снова пропу-

скают сухой воздух. Эту операцию повторяют 3—4 раза, после чего процесс можно считать законченным. Выход 4—5 *г* $(SCN)_2$ (70—90%).

Другой метод получения. Дироданможно получить электролизом NH_4NCS, растворенного в метиловом спирте [H. Kerstein, R. Hoffmann, Ber. dtsch. chem. Ges., **57**, 491 (1924)].

Синоним. Родан.

Свойства. Кристаллы белого или светложелтого цвета. Т. пл. 2—3°. При комнатной температуре переходит со взрывом в кирпично-красное твердое вещество.

При действии воды кристаллы разлагаются на синильную, роданистоводородную и серную кислоты. При добавлении иона SCN^- к водному раствору $(SCN)_2$ образуется светложелтый ион $(SCN)_3^-$. $(SCN)_2$ более электроотрицательный, чем иод, он выделяет из иодидов свободный иод. Растворим в спирте, эфире, сероуглероде, четыреххлористом углероде.

Литература. Söderbäck E., Liebigs Ann., **419**, 217 (1919).

ТРИТИОКАРБОНАТ АММОНИЯ

$(NH_4)_2CS_3$

Эта соль получается при реакции NH_4HS с CS_2:

$$\underset{34,06}{2NH_3}+\underset{}{H_2S}+\underset{76,15}{CS_2}=\underset{144,29}{(NH_4)_2CS_3}$$

20%-ный раствор аммиака насыщают сероводородом; образовавшийся NH_4HS нагревают до 35—40° и при пропускании водорода (для вытеснения воздуха) добавляют к раствору небольшой избыток CS_2. После добавления эфира до появления неисчезающей мути при охлаждении выделяется $(NH_4)_2CS_3$, который отфильтровывают в атмосфере водорода, промывают абсолютным эфиром и полностью высушивают при комнатной температуре в токе водорода.

Другой метод получения. Полисульфид аммония перемешивают с CS_2. [H. Mills, P. L. Robinson, J. chem. Soc. (London), 1928, 2230].

Свойства. Мол. вес 144,27. Желтые очень гигроскопичные кристаллы. Разлагаются с образованием CS_2 и $(NH_4)_2S$. При длительном взаимодействии их образуется также роданид.

Хорошо высушенное соединение при отсутствии доступа влаги воздуха можно полностью возогнать без разложения.

В воде растворяется легко, в спирте, эфире—плохо. При действии концентрированной соляной или серной кислот образует красную маслянистую H_2CS_3.

Литература. Yeoman E. M., J. Chem. Soc. (London), 119, 51 (1921).

ТРИТИОКАРБОНАТ БАРИЯ

$BaCS_3$

Получается путем реакции CS_2 со смесью $Ba(SH)_2$ и $Ba(OH)_2$. 32 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ растворяют в 100 *мл* теплой воды и делят раствор на две части. Одну часть его насыщают в закрытой колбе сероводородом и приливают к нему вторую половину. Затем раствор встряхивают с 8 *г* CS_2; при этом в осадок выпадает $BaCS_3$. Его отфильтровывают и промывают сначала небольшим количеством воды, затем спиртом, разбавленным пополам водой, и, наконец, чистым спиртом. После этого осадок высушивают в вакуум-эксикаторе. Из фильтрата промывным спиртом осаждается еще добавочное количество $BaCS_3$. Выход 12—15 *г*.

Анализ. $BaCS_3$ реагирует с раствором иода по уравнению

$$BaCS_3+2J=BaJ_2+CS_2+S.$$

Синоним. Тиокарбонат бария.

Свойства. Мол. вес 245,55. Желтый порошок или желтые гексагональные бипирамиды.

Растворяется в воде с красным окрашиванием и снова выкристаллизовывается при упаривании в вакууме. При 0° в 100 *г* воды растворяется 1,08 *г* $BaCS_3$; в горячей воде растворимость больше.

Литература. Biltz H., Biltz W., Übungsbeispiele aus der anorganischen Chemie, Leipzig, 1920.

РАЗДЕЛ 12

КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ

П. ШЕНК

КРЕМНИЙ

Si

$$\underset{60,09}{SiO_2} + \underset{48,64}{2Mg} = \underset{28,09}{Si} + \underset{80,64}{2MgO}$$

Для получения кремния, по Гаттерману, смешивают 2 моля магния по меньшей мере с 2 молями SiO_2, иначе образуется слишком много силицида магния; для ослабления реакции добавляют еще некоторое количество MgO. Ввиду того что жженая магнезия занимает очень большой объем, лучше применять остатки от ранее проведенной реакции. Песок должен быть возможно более чистым и тонкоизмельченным (< 0,07 *мм*). Особенно подходящим является «дерентрупский кварцевый песок». Магний применяется в виде порошка. Небольшие количества смеси перерабатывают в большой пробирке из иенского стекла, закрепленной в наклонном положении. Сначала всю пробирку со смесью продолжительное время обогревают большим пламенем горелки, затем переходят к нагреву одного нижнего конца пробирки пламенем паяльной горелки до воспламенения смеси. При работе со значительными количествами применяется шамотовый тигель. В этом случае для возбуждения реакции пользуются накаленной железной проволокой. Полученный сырой продукт измельчают и взмучивают. Предварительную очистку смеси завершают обработкой ее разбавленной соляной кислотой. Для дальнейшей переработки (хлорирования и т. д.) можно применять полученный описанным методом кремний без дополнительной подготовки. Путем выпаривания с плавиковой кислотой в свинцовой чашке и экстрагирования образовавшегося сульфата свинца раствором ацетата аммония получают продукт приблизительно следующего состава: 95,1% Si; 0,2% Fe; 2,8% SiO_2; 0,1% щелочноземельных металлов; 0,9% $PbSO_4$.

Лучшие результаты дает метод Кюне. Пятилитровый шамотовый тигель изолируют; для этого его помещают в сосуд из листового железа и обкладывают снаружи шлаковой ватой. Благодаря тепловой изоляции расплав остается в течение продолжительного времени в жидком состоянии, вследствие чего удается лучше отделить друг от друга королек и шлак. Тигель, кроме того, покрывают еще шамотовыми плитками. Опыт проводят под открытым небом. В качестве реакционной смеси берут 4 части алюминия в зернах, 5 частей серного цвета и 3,6 части кварцевого песка. Для зажигания могут служить три не гаснущие на ветру спички, поджигаемые четвертой. 10—12 *кг* смеси плотно утрамбовывают в тигле так, чтобы он был заполнен на $^4/_5$. После начала реакции добавляют еще 6—8 *кг* смеси. По охлаждении тигель разбивают и продукт реакции раздробляют на крупные куски. Он содержит 85—90% Si. Его нагревают на водяной бане сначала с разбавленной, а затем в течение 8 суток с концентрированной соляной кислотой при ежедневной смене последней. Наконец его высушивают, и отсеивают кварцевый песок через сито с отверстиями диаметром 0,12 *мм*. Крупные куски имеют приблизительно следующий состав: 98,7% Si; 0,1% Al; 0,4% SiO_2; 0,1% щелочноземельных металлов; 0,3% Fe.

Другие методы получения. Кремний можно также получить по методу Вигуре (восстановление фторосиликата калия действием алюминия в печи Перро), а также по методу Гемпеля и Хази ($SiF_4 + 4Na = Si + 4NaF$). Но эти методы слишком сложны и не дают чистых продуктов.

Весьма чистые продукты можно получить по следующим методам синтеза или очистки:

$$\underset{169,9}{SiCl_4} + \underset{130,8}{2Zn} = \underset{28,1}{Si} + \underset{272,6}{2ZnCl_2}$$

Этот сам по себе старый метод осуществляется Дюпоном в следующей установке.

Кварцевая трубка *1* (рис. 197) имеет длину 180 *см* и диаметр 20 *см*. Ее по всей длине нагревают в электрической печи. Через трубку *2* пропускают пар цинка, полученный из цинка наивысшей чистоты, а через внут-

ренний патрубок *3* и змеевик *4*—предварительно нагретый пар $SiCl_4$. Сначала установку необходимо нагревать в течение 5 час. и только потом приступать к подаче компонентов реакции. Обе отражательные перегородки *5* и *6* имеют отверстия диаметром 5 *см*. Они способствуют разбиванию довольно сильных струй газообразных компонентов реакции. За 24 часа получается около 3—4 *кг* кремния, который после промывания

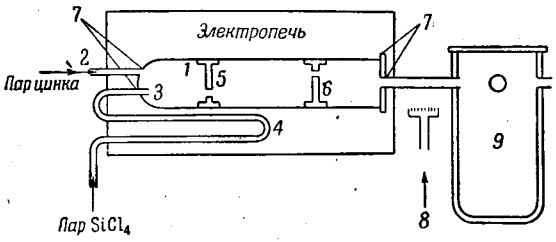


Рис. 197. Получение кремния по Дюпону.

1—кварцевая трубка; *2*—трубка для подачи пара цинка; *3*—внутренний патрубок; *4*—змеевик; *5*, *6*—отражательные перегородки; *7*—асбестовое уплотнение; *8*—газовая горелка; *9*—приемник.

водой, по утверждению авторов метода, является спектроскопически чистым, вследствие чего дальнейшая очистка его является излишней. Сконструированный в полузаводском масштабе аппарат уменьшен Вартенбергом с целью приспособления к лабораторным условиям.

ОЧИСТКА СЫРОГО КРЕМНИЯ

Продажный кремний или кремний, полученный по одному из описанных методов, можно очистить по Тукеру, как указано ниже.

Кремний, очень тонко размолотый и просеянный затем через тончайшее сито (№ 35 по германскому стандарту), покрывают слоем воды и к смеси добавляют концентрированную соляную кислоту. Когда реакция начинает немного затихать, добавляют еще соляной кислоты и немного концентрированной азотной кислоты и оставляют смесь при перемешивании в течение 24 час. Смесь фильтруют, промывают и переносят остаток в платиновую чашку. К 0,75 *кг* исходного вещества добавляют 1 *л* воды, 300 *мл* концентрированной серной кислоты и постепенно 200 *мл* 40%-ной плавиковой кислоты. После 4-часового стояния в теплом месте добавляют еще такие же количества серной и плавиковой кислот. Наконец, смесь выпаривают, остаток промывают водой и фильтруют. Еще раз обливают остаток 700 *мл* концентрированной плавиковой кислоты, оставляют его на некоторое время, основательно промывают водой и высушивают.

Полученный продукт спектроскопически чист. Он может быть переплавлен в вакууме в тиглях, изготовленных из окиси бериллия.

Свойства. Хрупкий; в отполированном виде обладает высокой зеркальной отражающей способностью и синеватым блеском. В кислотах нерастворим, даже в плавиковой. В последней после очень длительного взаимодействия растворяются следы кремния. В щелочах кремний растворяется легко с выделением водорода. Т. пл. 1414°; т. кип. 2630°. *D* 2,4. Кристаллизуется в октаэдрах или листочках (решетка алмаза). Применяется в качестве материала для детекторных кристаллов.

Литература. Gattermann L., Ber. dtsch. chem. Ges., 22, 187 (1889); Kühne A., Z. anorg. Chem., 99, 123 (1917); герм. пат. Kl. 13i 147871, 1904, I, 64; частное сообщение фирмы Goldschmidt Th., Essen; Hempel W., v. Haasy, Z. anorg. Chem., 23, 33 (1900); Vigoureux A., C., 1895, I, 12; Torrey H. C., Whitmer C. A., Crystal Rectifyers, New York—London, 1948; v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., 265, 186 (1951).

Силаны

Относительно получения силанов и их свойств см. A. Stock, Hydrides of Boron and Silikon, Ithaka, 1933; там же дополнительные литературные ссылки. A. Stock, Z. Elektrochem., 32, 341 (1926); W. C. Johnson, S. Isenberg, J. Amer. chem. Soc., 57, 1349 (1935); Ch. A. Kraus, C. L. Brown, ibid., 52, 4031 (1930); Ch. A. Kraus, E. S Carney, ibid., 56, 765 (1934); G. Gire, C. R. hebd. Seances Acad. Sci., 196, 1404 (1933).

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ (ТЕТРАХЛОРИД КРЕМНИЯ)

$SiCl_4$

$$\underset{28{,}09}{Si} + 2\underset{141{,}82}{Cl_2} = \underset{169{,}92}{SiCl_4}$$

В трубке из иенского стекла длиной около 60 *см* и диаметром 2—3 *см* (рис. 198) нагревают в лодочке кремний, полученный, как указано

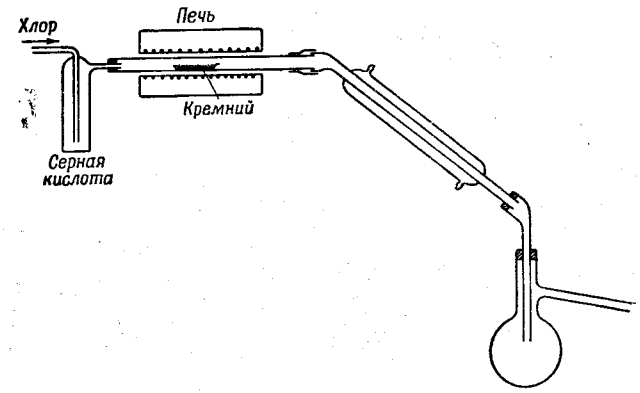


Рис. 198. Получение четыреххлористого кремния.

выше, или крупнозернистый порошок возможно более высокопроцентного ферросилиция и пропускают над ним ток хлора. Хлор высушивают концентрированной серной кислотой. К другому концу трубки, нагреваемой в электри-

ческой печи, присоединен форштос холодильника. Этот конец трубки должен быть несколько ниже того, через который поступает хлор, чтобы $SiCl_4$ не стекал обратно в трубку. Кроме того, этот конец должен выдаваться довольно далеко из печи, чтобы образующееся одновременно хлорное железо не закупорило трубку холодильника. Последний соединен с перегонной колбой, погруженной в охлаждающую смесь. Все части установки должны быть хорошо подогнаны и перед началом опыта вся установка должна быть хорошо высушена. К концу отводной трубки приемника (в качестве которого служит перегонная колба) присоединяют хлоркальциевую трубку. Если не принять этой меры предосторожности, то выделяющаяся кремниевая кислота вскоре закупорит конец трубки. Трубку из иенского стекла нагревают приблизительно до 400° и затем пропускают хлор.

При желании получить, помимо $SiCl_4$, еще и другие высшие хлориды кремния (Si_2Cl_6 и Si_3Cl_8) температуру трубки следует поддерживать на возможно более низком уровне, во всяком слу́чае ниже 400°. После начала реакции нагревание можно сильно уменьшить, так как реакция сама протекает со значительным выделением теплоты. Собирающийся в перегонной колбе сырой хлорид подвергают очистке путем фракционированной перегонки. При желании получить препарат, абсолютно не содержащий хлора, необходимо еще раз перегнать его над медными стружками. Перегонка производится в безупречно высушенной установке. Ампулы, в которые перегоняют $SiCl_4$, запаивают непосредственно около установки; иначе невозможно получить действительно прозрачный препарат. Выход почти количественный.

Свойства. Прозрачная, бесцветная, сильно дымящая на воздухе жидкость. В воде очень быстро гидролизуется с выделением геля кремнекислоты. Смешивается с бензолом, эфиром, хлороформом и бензином. Со спиртами образует эфиры кремневой кислоты. Т. пл. —68°; т. кип. 57,5°. D^0 1,52.

ВЫСШИЕ ХЛОРИДЫ КРЕМНИЯ

При получении $SiCl_4$ при температурах ниже 400° из последнего погона, помимо главного продукта, удается выделить еще Si_2Cl_6 и Si_3Cl_8, правда, лишь в очень незначительных количествах.

Хлориды до Si_6Cl_{14} можно получить лучше всего путем хлорирования силицида кальция. Для этого хлор, высушенный концентрированной серной кислотой, пропускают через стеклянную трубку длиной 1 *м* и диаметром 34 *мм*. Трубка заполнена приблизительно до половины диаметра силицидом кальция, содержащим 30—35% кальция, в виде кусков величиной приблизительно с горошину. Переполнять трубку не следует, иначе во время процесса может произойти ее закупорка; всего в нее помещают около 200—250 *г*. Трубку обматывают короткой передвижной электрической нагревательной проволокой. Очень важно, чтобы реакция проводилась при возможно более низкой температуре и чтобы только узкая зона трубки подвергалась нагреванию. Реакция начинается при 250°. Затем температуру тотчас же снижают приблизительно до 150°. Ток хлора не следует пропускать быстрее, чем со скоростью 100 пузырьков в минуту. Продукты реакции пропускают через холодильник и улавливают в охлажденном приемнике. Через 12—14 суток, в течение которых печь медленно передвигают вдоль трубки, весь силицид вступает в реакцию и в приемнике собирается около 700 *мл* смеси хлоридов, из которых путем фракционирования можно выделить высшие хлориды. Если процесс вести при низкой температуре и слабом токе хлора, получается смесь, приблизительно 35% которой кипит при температуре выше температуры кипения $SiCl_4$; эти 35% слагаются из 30% Si_2Cl_6, 4% Si_3Cl_8 и 1% более высоких хлоридов до Si_6Cl_{14}. После отгонки $SiCl_4$ смесь фракционируют при уменьшенном давлении.

Свойства. Т. кип. Si_2Cl_6 147°; Si_3Cl_8 216°; Si_4Cl_{10} 150° (15 *мм* рт. ст.); Si_5Cl_{12} 190° (15 *мм* рт. ст.); Si_6Cl_{14} возгоняется в вакууме при 200°.

По Шварцу, можно получить еще более высокомолекулярные соединения, например $Si_{10}Cl_{22}$, путем обработки четыреххлористого кремния в приборе, названном автором «закалочной трубкой» (рис. 199). При этом поступают следующим образом.

В холодильнике Либиха из кварцевого стекла находится силитовый стержень, закрепленный при помощи двух электродных головок, в свою очередь закрепленных в пришлифованных колпачках. Если электропроводка осуществлена в виде медных трубок, охлаждаемых проточной водой, то их можно плотно вставить в пришлифованные колпачки при помощи надетых на них резиновых трубок. Каждая медная трубка на одном конце запаяна твердым припоем; к этому концу присоединен отрезок трубки из железа или стали V2A с четырьмя пазами, в которые зажаты концы силитового стержня. Затем трубки продвигают через пришлифован-

ные колпачки, уплотняют натянутыми резиновыми трубками и снабжают простыми колпачками, которые присоединяют к водоподводящей трубке, доходящей до другого конца, и к трубке для отвода охлаждающей воды. Эти колпачки, в свою очередь, уплотняют при помощи резиновых трубок. Если отказаться от охлаждения, то можно применить в качестве проводников электрического тока менее теплопроводные железные проводники, закрепленные в пришлифованных колпачках замазкой из

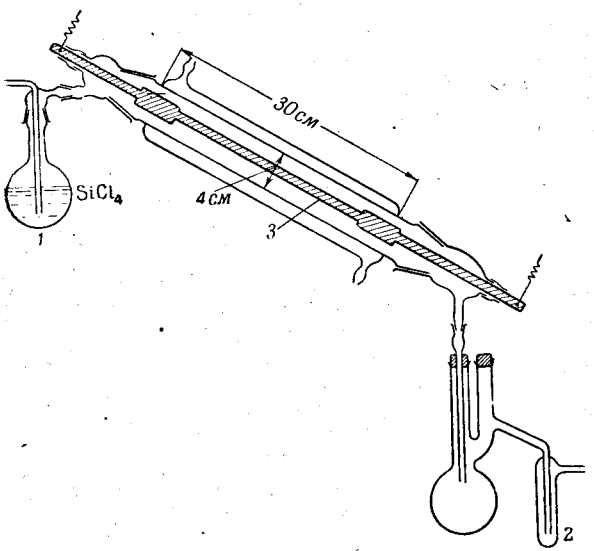


Рис. 199. Получение высших хлоридов кремния.
1—колбочка с $SiCl_4$; *2*—ловушка; *3*—силитовый стержень.

асбеста с жидким стеклом. Пришлифованные колпачки обертывают полотном и охлаждают их струящейся по полотну водой. Закалочную трубку можно изготовить и из меди; в этом случае ее концы необходимо закрыть надвинутыми на них стеклянными колпачками, уплотненными натянутыми на них резиновыми трубками (отрезками велосипедных камер). Стеклянные колпачки должны быть изготовлены из иенского стекла. Перед началом процесса установку основательно прогревают в токе индифферентного газа, причем на это время прекращают пропускание охлаждающей воды. Сверху через установку пропускают водород, насыщенный парами $SiCl_4$. Для очистки от примеси кислорода водород пропускают над палладированным асбестом, а для удаления воды—над фосфорным ангидридом (см. раздел «Водород», стр. 79). Лишь после полного высушивания прекращают нагревание и через некоторое время в колбочку *1* наливают около 25 *мл* $SiCl_4$.

Из системы вытесняют воздух и после этого для нагревания трубки включают ток. Первый опыт в новой трубке следует провести с водородом. При этом образуется $Si_{10}Cl_{20}H_2$. При пропускании через трубку в дальнейшем вместе с парами $SiCl_4$ аргона без примеси кислорода образуется $Si_{10}Cl_{22}$. Температура силитового стержня *3* должна быть 1000—1100°. К перегонной колбе, служащей приемником, присоединяют ловушку *2*, охлаждаемую жидким воздухом. Если реакция, как это иногда случается, не может начаться, то это является результатом недостаточной очистки газов от примеси кислорода или паров воды. Вводя в действие новый силитовый стержень, всегда необходимо сначала проделать опыт с водородом в качестве носителя, иначе реакция не начнется. Из 112 *г* $SiCl_4$ можно получить приблизительно 35 *г* сырого продукта, из которого отгоняют легкокипящие части. $Si_{10}Cl_{20}H_2$ нельзя перегнать без разложения. Полученный с применением аргона продукт фракционируют затем в высоком вакууме. Между 215—220° отгоняется $Si_{10}Cl_{22}$ в виде очень вязкого масла.

Свойства. Густая маслянистая жидкость. Горюча. При действии воды подвергается гидролизу. Мол. вес $Si_{10}Cl_{22}$ 1060,6. Мол. вес $Si_{10}Cl_{20}H_2$ 991,7.

Литература. Besson A., Fournier L., C. R., **152**, 603 (1911); Friedel C., ibid., **73**, 1011 (1871); Friedel C., Ladenburg A., Liebigs Ann., **203**, 253 (1880); Gattermann L., Ellery E., Ber. dtsch. chem. Ges., **32**, 1114 (1899); Gattermann L., Weinlig K., ibid., **27**, 1943 (1894); Mellor J. W., Comp. Treatise on Inorg. Chem., VI, 971; Int. Crit. Tabl., vol. I, S. 162; Martin G., J. Chem. Soc. (London), **105**, 2836, 2860 (1914); Ber. dtsch. chem. Ges., **45**, 2097 (1912); ibid., **46**, 2442, 3289 (1913); Troost L., Hautefeuille P., Ann. Chim. Phys., (5 **7**, 459 (1871); Schwarz R., Meckbach H., Z. anorg. Chem., **232**, 241 (1937).

ЧЕТЫРЕХБРОМИСТЫЙ КРЕМНИЙ (ТЕТРАБРОМИД КРЕМНИЯ)

$SiBr_4$

$$\underset{28{,}09}{Si} + \underset{319{,}66}{2Br_2} = \underset{347{,}75}{SiBr_4}$$

В электрической печи нагревают приблизительно до 600° лодочку, помещенную в трубку из стекла супремакс. В лодочке находится тонкоизмельченный кремний, например, полученный по Гаттерману (ср. стр. 328). Через трубку пропускают ток азота, не содержащего кислорода и насыщенного парами брома в промывной склянке с бромом. К другому концу трубки присоединен, как это описано при синтезе $SiCl_4$, холодильник с приемником.

Полученный сырой продукт очищают фракционированной перегонкой.

Свойства. Бесцветная жидкость. Легко подвергается гидролизу. Дымит на воздухе. Т. пл. 5,2°; т. кип. 152,8°. *D* 2,789. В противоположность $SiCl_4$ бурно реагирует с металлическим калием.

Литература. Gattermann L., Ber. dtsch. chem. Ges., 22, 189 (1889).

ИОДИДЫ КРЕМНИЯ

SiJ_4, Si_2J_6

$$\underset{28,09}{Si} + \underset{507,64}{2J_2} = \underset{535,73}{SiJ_4}$$

Трубку из стекла супремакс нагревают в электрической печи до 650°. В лодочке находится кремний, полученный, по Гаттерману, из дерентрупского кварцевого песка. Через трубку пропускают сухой азот, очищенный от кислорода. В передней части трубки азот насыщается парами иода из лодочки, наполненной иодом. На другом, холодном конце трубки собирается образовавшийся SiJ_4 в виде белой кристаллической массы. Чтобы из полученного продукта получить Si_2J_6:

$$\underset{1071,46}{2SiJ_4} + \underset{215,76}{2Ag} = \underset{817,64}{Si_2J_6} + \underset{469,58}{2AgJ},$$

поступают следующим образом.

Иодид вносят вместе с тщательно высушенным порошком серебра (полученным по Гомбергу, ср. гл. III, раздел 1) в столь же основательно высушенную трубку; толстостенную трубку запаивают и нагревают в течение 6 час. до 250°. После этого продукт подвергают фракционированной перегонке в высоком вакууме при 350°. Если трубку перед запаиванием эвакуировать и затем нагревать до 280°, то можно достигнуть выхода до 80%.

Свойства. SiJ_4: т. пл. 120,5°; т. кип. 287,5°. Si_2J_6: т. пл. 250° (с разложением).

Литература. Schwarz R., Pflugmacher A., Ber. dtsch. chem. Ges., 75, 1062 (1941).

ТРИХЛОРМОНОСИЛАН

$SiHCl_3$

$$\underset{28,09}{Si} + \underset{109,41}{3HCl} = \underset{135,47}{SiHCl_3} + \underset{22,4\ л}{H_2}$$

Лодочку с кремнием, полученным, по Гаттерману и очищенным путем кипячения с соляной кислотой, нагревают в токе хлористого водорода в трубке из стекла супремакс. Приемник и способ присоединения к трубке из стекла супремакс такие же, какие описаны при изложении синтеза четыреххлористого кремния, но только конец холодильника в данном случае должен доходить до середины перегонной колбы, служащей приемником. Приемник охлаждают путем погружения его в смесь сухого льда с ацетоном. Хлористый водород получают по реакции хлористого натрия с концентрированной серной кислотой без добавления концентрированной соляной кислоты, так как хлористый водород должен быть абсолютно сухим. Установку предварительно тщательно высушивают. Пропускают медленный ток хлористого водорода и трубку из стекла супремакс нагревают приблизительно до 300°. После этого продукт перегоняют непосредственно из приемника. Сначала отгоняется растворенный хлористый водород. $SiHCl_3$ перегоняется при 36,5°. В колбе остается $SiCl_4$. Выход 50%. Путем повторной перегонки получают чистый продукт.

Другой метод получения. Трихлорсилан можно получить из SiH_4 и HCl в присутствии $AlCl_3$.

Синонимы. Кремнехлороформ, силикохлороформ.

Свойства. Прозрачная как вода, легкоподвижная и горючая жидкость. Очень летуча. При взаимодействии с водой происходит гидролиз. Дымит на воздухе. Обладает заметной устойчивостью в отношении металлов, даже натрия. Т. кип. 36,5°; т. пл. 134°. *D* 1,35.

Литература. Gattermann L., Ber. dtsch. chem. Ges., 22, 190 (1889); Ruff O., Albert K., ibid., 38, 2226 (1905); Combes Ch., C. R., 122, 531 (1896).

ТРИБРОММОНОСИЛАН

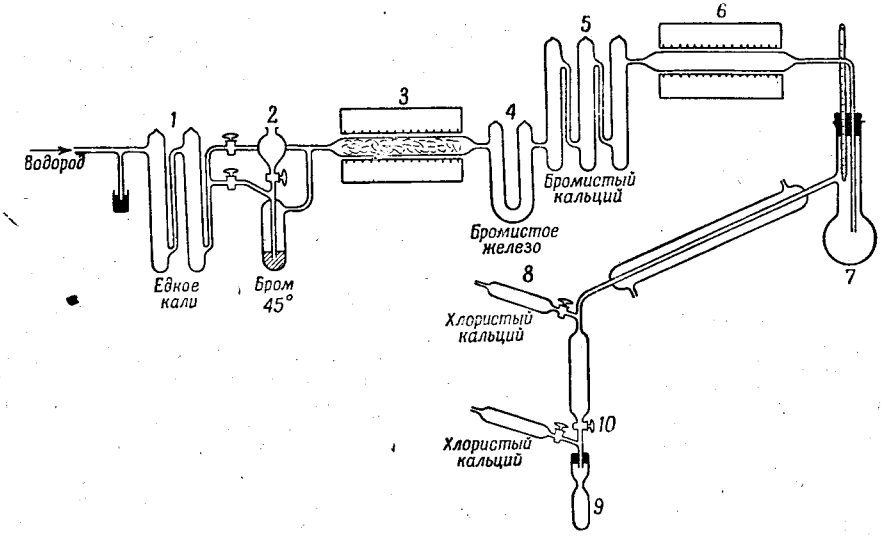
$SiHBr_3$

$$\underset{28,09}{Si} + \underset{242,79}{3HBr} = \underset{268,75}{SiHBr_3} + \underset{22,4\ л}{H_2}$$

Для получения $SiHBr_3$ можно применить обыкновенный измельченный в порошок кремний (просеянный через сито с 40 отверстиями на 1 *см*², приблизительно 97,5%-ный). Целесообразно пользоваться изображенной на рис. 200 установкой. Водород, высушенный в сушильных колонках *1* предварительно расплавленным едким кали, пропускается через промывную склянку с бромом *2*, погруженную в воду с температурой 45°. В трубке *3*, нагретой приблизительно до 200°, проходит процесс соединения водорода с бромом с образованием HBr, вызываемый платинированным асбестом. В U-образной трубке *4* находится бромистое железо (высушенное при 100°) или некоторое количество увлажненного красного фосфора. Колонки *5* наполнены бромистым кальцием. Оба эти наполнителя следует часто менять. Трубка *6*

содержит кремний и ее также нагревают электрическим током до 360—400°. Колба *7* погружена в охлаждающую баню с температурой

помощи электромагнита поднимают, чтобы после эвакуирования и нагревания установки голым пламенем ими можно было разбить запаян-



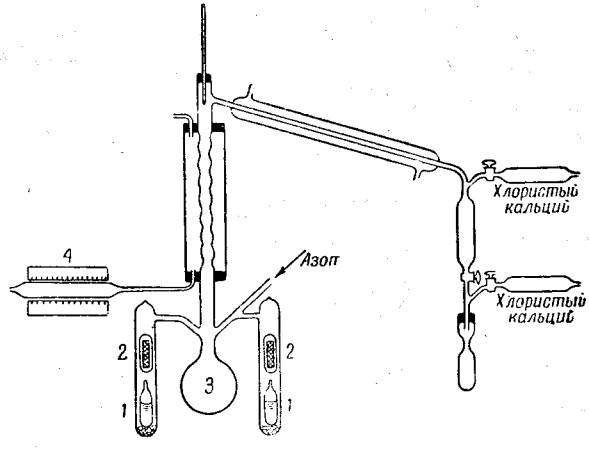
Р и с. 200. Получение триброммоносилана.

—30°. При более низкой температуре $SiBr_4$, образующийся одновременно с $SiHBr_3$, может закупорить трубку.

Перед началом процесса из установки вытесняют водородом воздух и установку хорошо высушивают. Затем включают нагрев печи и из капельной воронки наливают в промывную склянку бром. Ток газа регулируют таким образом, чтобы через бром проходило около 3—4 пузырьков в секунду. В этом случае при 45° будет испаряться приблизительно 60 *г* в течение 5 час. Непрореагировавшие бромистый водород и водород выходят из установки через трубку *8* с хлористым кальцием. По окончании процесса перегонку производят непосредственно из перегонной колбы *7* в пробирку *9*, имеющую узкое место для запаивания. По заполнении пробирки кран *10* закрывают и пробирку запаивают. После присоединения новой пробирки в последней создают вакуум и затем, открыв кран *10*, наполняют трибромсиланом. Эти меры предосторожности необходимы, так как $SiHBr_3$ легко воспламеняется и легко подвергается гидролизу. Продукт разлагают на 2 фракции: I—до 125° и II—от 125 до 154°.

Затем эти фракции подвергают дальнейшему фракционированию. Для этого пользуются перегонной колонкой. На рис. 201 показана применяемая установка. В приемники на подушечки из стеклянной ваты помещают запаянные в стекло кусочки железа *2*, которые затем при

ные кончики пробирок (ср. гл. I, стр. 51). После разбивания пробирок колбу *3* охлаждают до —40° в охлаждающей бане и перегоняют содержащуюся в пробирке жидкость в колбу *3*.



Р и с. 201. Фракционирование сырого продукта при получении триброммоносилана.

Затем запаивают приемники с пустыми пробирками, наполняют установку сухим азотом и перегоняют в атмосфере последнего. При этом в рубашке колонки током воздуха, предварительно подогреваемого в трубке *4*, поддерживают температуру, лишь немногим более низкую, чем температура кипения. Фракции с температурами кипения 64, 111,8 и 153,4° собирают

отдельно. Они представляют соответственно SiH_2Br_2, $SiHBr_3$ и $SiBr_4$.

Всего из 60 *г* брома получается около 57 *г* сырой смеси. Около 60—70% сырой смеси после фракционирования составляет $SiHBr_3$.

Испытание на чистоту производят не весовым путем, а волюмометрическим в соответствии с уравнением

$$SiHBr_3+5NaOH=3NaBr+Na_2SiO_3+2H_2O+H_2,$$

а также путем определения точек плавления и кипения.

Свойства. Бесцветная легкоподвижная жидкость. Т. кип. 111,8°; т. пл. —73,5°. Легко воспламеняется на воздухе. Давление пара при 0° 8,8 *мм* рт. ст.; $\lg p=-1819{,}5/T+7{,}6079$. При действии холодной воды $SiHBr_3$ подвергается гидролизу с образованием ангидрида силикомуравьиной кислоты $H_2Si_2O_3$ и HBr.

Литература. Besson A., Fournieur L., C. R., **151**, 1055 (1911); Buff H., Wöhler F., Liebigs Ann., **104**, 99 (1857); Combes Ch., C. R., **122**, 531 (1896); Bull. Soc. chim. France, (3) **7**, 242 (1892); Gattermann L., Ber. dtsch. chem. Ges., **22**, 193 (1889); Schumb W. C., Young R. C., J. Am. Chem. Soc., **52**, 1464 (1930); Inorganic. Syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 38.

ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАН

$(CH_3)_2SiCl_2$

$$\underset{100{,}98}{2CH_3Cl}+\underset{28{,}09}{Si}=\underset{129{,}06}{(CH_3)_2SiCl_2}$$

170 *г* продажного кремния в порошке промывают соляной кислотой, затем вносят в платиновую чашку, обливают некоторым количеством воды, нагревают с плавиковой и серной кислотами, промывают водой и тщательно высушивают. Продукт перемешивают с 30 *г* хлорида меди (I). Полученный порошок можно использовать в таком виде, в каком он получен, или, что лучше, после таблетирования. Его вносят в трубку из иенского стекла длиной 40 *см* и диаметром 3 *см*. Трубку обкладывают асбестом и обматывают нагревательной проволокой, а затем двойным слоем асбестового шнура. Один конец закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. Через одно отверстие проходит газоподводящая трубка, соединенная через промывную склянку, содержащую концентрированную серную кислоту со стальным баллоном с хлористым метилом. Через другое отверстие пропускают термометр. Второй конец трубки вытянут и немного отогнут книзу. Он соединен с холодильником Либиха и приемником. К приемнику присоединена охлаждаемая до —80° ловушка, а к последней—хлоркальциевая трубка. Всю установку тщательно высушивают. Через трубку пропускают струю хлористого метила со скоростью около 2 пузырьков в секунду, выделяющихся в промывной склянке. Температуру устанавливают на уровне 300°. Немедленно в приемнике начинает собираться конденсат. Приблизительно через 70 час. реакцию прерывают, конденсаты в ловушке и приемнике сливают вместе и смесь подвергают фракционированной перегонке на эффективной фракционировочной колонке. Конечный продукт перегоняется при 70°. Около 30—40% всего сырого продукта представляет собой $(CH_3)_2SiCl_2$; приблизительно столько же получается CH_3SiCl_3 (т. кип. 65,7°).

Свойства. Бесцветная жидкость. Т. пл. —76,1°; т. кип. 70,0°. D^{25} 1,06. Легко подвергается гидролизу на влажном воздухе или в воде с образованием полимерных метилсилоксанов.

Литература. Kraus F., v. Grosse A., Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Berlin, 1937; Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **67**, 963 (1945); Hunter M. J., Hyde J. F., Warrick E. L., Fletcher H. J., ibid., **68**, 667 (1946); Patnode, Wilcock, ibid., **68**, 358 (1946); Patnode, пат. США 2380997; Inorganic Syntheses, vol. III, New York, 1950, p. 58.

ОКСИХЛОРИДЫ КРЕМНИЯ

$Si_4O_4Cl_8$, $Si_nO_{n-1}Cl_{2n2+2}$

В такой же установке, какая была применена для получения $SiCl_4$ нагревают порошкообразный кремний в смеси хлора с кислородом. Молярное отношение $Cl_2:O_2=2:1$. Оба газа, а также и установка, должны быть тщательно высушены. Начинают с пропускания кислорода и лишь затем включают ток хлора. При оценке состава смеси не следует ограничиваться наблюдениями за числом пузырьков газа в промывных склянках, а необходимо использовать реометры, наполненные серной кислотой. Приемник охлаждают льдом. Продукт реакции очищают от четыреххлористого кремния путем перегонки при 80°. До 137° переходит Si_2OCl_6. Затем производят дальнейшую фракционировку в вакууме при 15 *мм*. рт. ст.

Другие методы получения. Частичный гидролиз $SiCl_4$ в эфире при низких температурах. Нагревание $SiCl_4$ с SO_3 в запаянной трубке.

Свойства. $Si_4O_4Cl_8$: бесцветные кристаллы. Т. пл. 77°; т. кип. 91° (при 15 *мм* рт. ст.). Другие представители этого ряда являются стекловидно застывающими вязкими жидкостями. Они смешиваются с четыреххлористым углеродом, хлороформом и сероуглеродом в любых отношениях. С абсолютным спиртом образуют сложные эфиры, которые даже при кипячении с водой почти не гидролизуются.

Т. кип. (при 15 *мм* рт. ст.): $Si_3O_2Cl_8$ 76°; $Si_4O_3Cl_{10}$ 109—110°; $Si_5O_4Cl_{12}$ 130—131°; $Si_6O_5Cl_{14}$ 139—141°; $Si_7O_6Cl_{16}$ 145—147°.

Литература. Schumb W. C., Holoway D. F., J. Am. Chem. Soc., **63**, 2753 (1941); Schumb W. C., Stevens A. J., ibid., **69**, 726 (1947).

ОДНООКИСЬ КРЕМНИЯ
SiO

В высоком вакууме подвергают возгонке смесь очень тонкоизмельченного кремния (приблизительно 98,5% кремния) с прокаленным и тонкоизмельченным кварцем наивысшей чистоты:

$$\underset{28,09}{Si} + \underset{60,09}{SiO_2} = \underset{88,18}{2SiO}$$

Из смеси готовят таблетки, которые помещают в закрытую с одной стороны никелевую

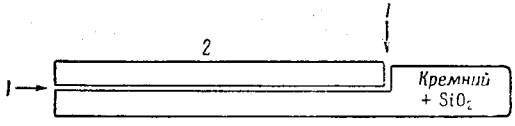


Рис. 202. Никелевая трубка для получения одноокиси кремния.
1—прорези; *2*—снимающаяся верхняя часть.

трубку (рис. 202). Последнюю помещают в закрытую с одной стороны трубку из высокоглиноземистой массы. Трубка из массы присоединена к высоковакуумному насосу (о непосредственном соединении высокоглиноземистой массы с иенским стеклом см. гл. I, стр. 16). В трубке создают вакуум до тех пор, пока присоединенная разрядная трубка не перестанет пропускать разряды (10^{-4} *мм* рт. ст.), и затем медленно нагревают трубку из высокоглиноземистой массы в электрической печи приблизительно до 1250°. Примерно через 4 часа процесс заканчивается. После охлаждения в холодных частях никелевой трубки можно обнаружить черную компактную шеллакоподобную массу, представляющую собой SiO, а в несколько более нагретых частях между холодной и сильно нагретой зонами образуется объемистая бурая масса, которая оказывается стехиометрической смесью кремния и SiO_2. Чтобы облегчить извлечение этой массы из никелевой трубки, последнюю на 0,75 ее длины разрезают. т. е. делают разъемной (рис. 202).

Другой метод получения. Путем восстановления SiO_2 углем в вакууме.

Свойства. Мол. вес 44,06. Черная, до чернобурой, аморфная шеллакоподобная масса. *D* 2,18. Твердость приблизительно такая же, как твердость кремния. Даже при светлокрасном калении не проводит электрического тока. При взаимодействии со щелочами выделяет водород и растворяется с образованием силиката. Вследствие твердости и химической устойчивости применяется в технике для покрытия поверхности металлических зеркал в оптических приборах путем испарения в высоком вакууме.

Литература. Bonhöffer K. F., Z. phys. Chem., (A) **131**, 360 (1928); Biltz W., Naturwiss., **26**, 188 (1938); Zintl E., Z. anorg. Chem., **245**, 1 (1940); Grube G., Spiedel H., Z. Elektrochem., **53**, 339 (1949); König H., Optik, **3**, 419 (1948); v. Wartenberg H., Z. Elektrochem., **53**, 343 (1949).

ГИДРАТЫ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ
$SiO_2 \cdot n\,H_2O$

$$\underset{208,33}{Si(OC_2H_5)_4} + \underset{72,08}{4H_2O} = \underset{96,12}{H_4SiO_4} + \underset{184,28}{4C_2H_5OH}$$

2 части этилового эфира ортокремниевой кислоты смешивают с 1 об. частью этилового спирта и 100 об. частями дестиллированной воды. Первоначально сложный эфир не распределяется равномерно в воде. Поэтому его встряхивают в закрытой склянке до тех пор, пока, наконец, после длительного стояния не произойдет его полное диспергирование в воде. Всю жидкость сливают в большой плоский кристаллизатор, который оставляют открытым при 17°, время от времени перемешивая смесь. Через несколько дней жидкость обнаруживает опалесценцию и становится вязкой. Через 3 недели она застудневает. Это происходит тем медленнее, чем больше прибавлено спирта и чем медленнее он испарялся из жидкости. Под конец смесь отсасывают на бумажном фильтре. При хранении под водой эти препараты сохраняются при 15—17° в течение длительного времени. Особое преимущество этого метода заключается в том, что он обеспечивает получение препаратов, совершенно свободных от электролита.

Другие методы получения. Разложением силиката натрия кислотами или гидролитическим разложением $SiCl_4$. Получаемые из продажного жидкого стекла препараты всегда содержат также примесь железа. Очистка от этих примесей производится по методу, описанному Йордисом.

Литература. Thiessen P. A., Koerner O., Z. anorg. Chem., 189, 168 (1930); Schwarz R. et al., Ber. dtsch. chem. Ges., 60, 1111 (1927); ibid., 57, 1477 (1924); ibid., 58, 73 (1925); Jordis P., Z. anorg. Chem., 34, 457 (1903).

ЗОЛЬ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

60 *г* силиката натрия растворяют при нагревании в 200 *мл* воды и отфильтровывают. Прозрачный раствор после охлаждения выливают при энергичном перемешивании в 100 *мл* смеси из равных частей воды и концентрированной соляной кислоты. Раствор должен иметь кислую реакцию. После этого раствор подвергается диализу до тех пор, пока он не начнет давать с $AgNO_3$ лишь слабую муть, а не осадок.

Свойства. Прозрачный раствор, в котором без особых вспомогательных средств нельзя обнаружить мути. При полном удалении электролита происходит образование хлопьев силикагеля. Золи, приготовленные по вышеописанному методу, устойчивы и не изменяются сравнительно долго.

ДИОКСОДИСИЛОКСАН

$Si_2H_2O_3$

$$2SiHCl_3 + 3H_2O = Si_2H_2O_3 + 6HCl$$
$$270{,}94 \quad 54{,}06 \quad 106{,}20 \quad 218{,}82$$

В колбочку, содержащую чистый $SiHCl_3$ и снабженную газоподводящей и газоотводной трубками, медленно пропускают отдельными пузырьками ток двуокиси углерода.

Конец газоотводной трубки воронкообразно расширен и погружен в стакан с дестиллированной водой, охлаждаемой льдом. Перед отверстием газоподводящей трубки вращается небольшая мешалка. В течение 3 час. при помощи этого приспособления можно подвергнуть гидролизу 42 *мл* $SiHCl_3$. Продукт гидролиза отфильтровывают и промывают. Последние следы соляной кислоты можно удалить путем диализа через коллодиевую мембрану. Поступающая вода проходит через свинцовый змеевик, охлаждаемый ледяной водой. Диализатор также погружен в лед. Через 6 суток в $Si_2H_2O_3$ уже нельзя обнаружить HCl. Для верности диализ продолжают еще в течение 3 суток, затем отфильтровывают на нуче и после промывания высушивают смесью спирта с эфиром в эксикаторе в вакууме над фосфорным ангидридом. Содержание $Si_2H_2O_3$ зависит от чистоты взятого $SiHCl_3$. Обыкновенно получается приблизительно 92%-ный препарат.

Свойства. Белый порошок. В щелочах растворяется с выделением водорода. Разлагается при нагревании с образованием гидрида кремния, водорода, кремния и двуокиси кремния.

Литература. Schwarz R., Souard R., Ber. dtsch. chem. Ges., 53, 1 (1920).

ДВУСЕРНИСТЫЙ КРЕМНИЙ (ДИСУЛЬФИД КРЕМНИЯ)

SiS_2

$$3SiO_2 + 2Al_2S_3 = 3SiS_2 + 2Al_2O_3$$
$$180{,}27 \quad 300{,}28 \quad 276{,}69 \quad 203{,}88$$

200—300 *г* алюминия в виде частиц размером с крупяное зерно сплавляют с несколько бо́льшим, чем стехиометрическое, количеством серы в гессенском тигле и на охлажденную массу насыпают рыхлый слой небольшого количества той же смеси. Затем смесь поджигают при помощи ленты магния, воткнутой в слой порошка. После окончания чрезвычайно бурной реакции и охлаждения смеси содержимое тигля измельчают в тонкий порошок и смешивают с небольшим количеством тонкого кварцевого песка, взятым в небольшом избытке по сравнению с вычисленным. Смесь помещают в неглазурованную фарфоровую или кварцевую лодочку и нагревают в фарфоровой или кварцевой трубке в токе очищенного азота. Реакция начинается при 1100°. При 1200—1300° на холодных частях трубки образуется возгон похожего на войлок SiS_2. Одновременно выделяющийся SiS без труда можно отделить от SiS_2, так как вследствие неодинаковой летучести они выделяются последовательно один за другим. Дальнейшую очистку можно осуществить путем новой возгонки в токе индифферентного газа или в вакууме.

Другой метод получения. Пропусканием сухого H_2S над порошкообразным кремнием при 1200—1300°.

Свойства. Мол. вес 92,18. Белая волокнистая масса. Очень чувствительна к действию влаги. Т. пл. 1090°. *D*. 2,02. При нагревании на воздухе сгорает медленно.

Литература. Tiede E., Ber. dtsch. chem. Ges., 59, 1703 (1926); Zintl E., Z. phys. Chem., (A) 174, 301 (1935).

ТЕТРААЦЕТАТ КРЕМНИЯ

$Si(CH_3COO)_4$

$$SiCl_4 + 4CH_3COOH = Si(CH_3COO)_4 + 4HCl$$
$$169{,}92 \quad 240{,}20 \quad 264{,}25 \quad 145{,}88$$

Смесь приблизительно одинаковых количеств уксусного ангидрида и уксусной кислоты смешивают с немного меньшим, чем необходимо по теоретическому расчету, количеством $SiCl_4$ и нагревают с обратным холодильником. По окончании выделения хлористого водорода смеси дают охладиться. Через несколько часов кристаллическую кашицу отделяют от прозрачной жидкости декантацией, смывают не содержащим спирта абсолютным эфиром на нуче со стеклянной пористой пластинкой и промывают абсолютным эфиром. Сильно гигроскопичную кристаллическую массу тотчас же высушивают на сухом воздухе или в вакуум-эксикаторе.

Свойства. Очень гигроскопичное вещество. Реагирует с водой с шипением и выделением двуокиси кремния. Со спиртом образует уксуснокислый эфир и SiO_2. Разлагается при нагревании до 160—170°. Т. пл. 110°; т. кип. 148° (при 5—6 *мм* рт. ст.).

Литература. Friedel C., Ladenburg A., Liebigs Ann., 145, 174 (1868).

ЦИАНАТ КРЕМНИЯ, ИЗОЦИАНАТ КРЕМНИЯ

$Si(OCN)_4$, $Si(NCO)_4$

$$SiCl_4 + 4AgOCN = Si(OCN)_4 + 4AgCl$$
169,92 599,60 196,17 573,36

Изоцианат серебра взвешивают в сухом бензоле и приливают к нему при встряхивании раствор, содержащий менее чем стехиометрическое количество $SiCl_4$ в абсолютном бензоле. Раствор фильтруют и перегоняют при 25 *мм* рт. ст. Низкокипящая фракция содержит $Si(NCO)_4$, более высококипящая—$Si(OCN)_4$. Последняя, однако, образуется лишь с выходом в 2,5%.

Свойства. Бесцветные кристаллические массы. $Si(NCO)_4$: т. кип. 185,6°; т. пл. 26,0°; D^{20} 1,413. $Si(OCN)_4$: т. кип. 247,2°; т. пл. 34,5°; D^{20} 1,414.

Литература. Forbes G. S., J. Am. Chem. Soc., 62, 671 (1940).

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ (ТЕТРАЭТИЛОРТОСИЛИКАТ)

$Si(OC_2H_5)_4$

$$SiCl_4 + 4C_2H_5OH = Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl$$
169,92 184,28 208,33 145,88

В однолитровую круглодонную колбу с тремя тубусами, предварительно тщательно высушенную, перегоняют высушенный над окисью кальция и металлическим кальцием (или карбидом кальция) спирт. Через средний тубус колбы проходит механическая мешалка, а к третьему тубусу присоединен обратный холодильник, защищенный хлоркальциевой трубкой, соединенной с вытяжным каналом.

Когда колба наполнена наполовину (около 400 *г* спирта), форштос, через который поступает в колбу перегоняемый спирт, заменяют капельной воронкой. Конец капельной воронки должен быть погружен в спирт на несколько сантиметров ниже его поверхности. Колба погружена в охлаждающий сосуд с водой. Пускают мешалку и медленно приливают по каплям $SiCl_4$. В течение нескольких часов в реакцию вводят приблизительно на 10% меньше $SiCl_4$, чем требуется согласно вышеприведенному уравнению, т. е. в данном случае около 330 *г*. К концу реакции жидкость довольно сильно пенится. Перемешивают еще в течение получаса и затем медленно нагревают колбу. При этом выделяются еще значительные количества растворенного HCl. Наконец, нагревают смесь до кипения. Когда прекратится выделение HCl, жидкость немного охлаждают, меняют обратный холодильник на нисходящий, отгоняют избыток спирта и нагревают жидкость приблизительно до 100°. Дают жидкости охладиться, добавляют немного этилата натрия (полученного путем растворения небольшого количества натрия в спирте, обезвоженном над кальцием), встряхивают раствор и дают ему отстояться. Через несколько часов прозрачную жидкость сливают с осадка в сухую перегонную колбу и фракционируют. Выход 90%.

Выход зависит только от полноты защиты реакционной смеси от влаги и от степени обезвоживания спирта. Если, например, вместо безводного спирта применять 96%-ный, то образуется преимущественно только эфир дикремниевой кислоты и полимерной метакремниевой кислоты.

Свойства. Прозрачная как вода жидкость. Т. кип. 165°. С водой не смешивается; медленно подвергается гидролизу. Аналогичным образом могут быть получены и другие эфиры кремниевой кислоты.

Литература. Thiessen P. A., Koerner O., Z. anorg. Chem., 189, 168 (1930); Schenk P. W., неопубликованные опытные данные.

МЕТАСИЛИКАТ НАТРИЯ

Na_2SiO_3

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$
106,00 60,09 122,08 44,01

Чистейший кварцевый песок тщательно перемешивают в платиновом тигле или платиновой чашке в указанных в уравнении соотношениях с карбонатом или бикарбонатом натрия («чистым для анализа») и смесь сплавляют в электрической печи при 1150°.

Свойства. Стекловидная плохо кристаллизующаяся масса. В воде растворима, однако не образует прозрачного раствора ввиду выделения SiO_2; поэтому растворы всегда необходимо фильтровать. При действии кислот выделяются гидраты SiO_2 или образуются золи SiO_2.

Литература. Schwarz R., Z. anorg. Chem., **126** 62 (1923).

$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$

$$Na_2SiO_3 + 9H_2O = Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$$
122,08 162,18 284,26

1 об. часть раствора жидкого стекла (с аналитически установленным содержанием 35,8 *г* SiO_2 и 11,3 *г* Na_2O в 100 *мл*) смешивают с 1 об. частью воды и 2 об. частями раствора едкого натра (D 1,27) и оставляют на некоторое время (если взятый раствор жидкого стекла существенно отличается по составу от указанного, необходимо соответственно изменить и количество прибавляемого раствора едкого натра). В раствор вносят несколько затравочных кристалликов, осажденных из части раствора спиртом. Когда вся масса через несколько часов затвердеет, ее отделяют путем отжимания, отсасыва-

ния или, что лучше, путем центрифугирования от маточного раствора. После этого ее перекристаллизовывают еще 1—2 раза из теплого 2—3%-ного раствора едкого натра (сохранять затравочные кристаллики!). Под конец кристаллы высушивают на фильтровальной бумаге.

Свойства. Бесцветная очень легко выветривающаяся соль, состоящая из небольших табличатых кристаллов. Плавится при 48° в собственной кристаллизационной воде.

Литература. Vesterberg K., Z. anorg. Chem., 88, 341 (1914); Lange H., v. Stackelberg M., ibid., 256, 271 (1948).

МЕТАСИЛИКАТ ЛИТИЯ

Li_2SiO_3

$$Li_2CO_3 + SiO_2 = Li_2SiO_3 + CO_2$$
$$73{,}89 \quad 60{,}09 \quad 89{,}97 \quad 44{,}01$$

Метасиликат лития, так же как и метасиликат натрия, можно получить путем сплавления стехиометрических количеств чистейшего Li_2CO_3 с кварцевым песком в платиновом тигле.

Свойства. Бесцветная кристаллическая масса. Т. пл. 1201°. Резко выраженная точка плавления и хорошо выраженная способность к кристаллизации позволяют пользоваться им в качестве калибровочного вещества для термоэлементов.

Литература. Schwarz R., Sturm H., Ber. dtsch. chem. Ges., 67, 1737 (1914); Kracek F. C., J. Phys. Chem., 34, 2641 (1930).

МЕТАСИЛИКАТ СВИНЦА

$PbSiO_3$

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2SiO_3 = PbSiO_3 + 2NaNO_3$$
$$331{,}23 \quad 122{,}08 \quad 283{,}30 \quad 170{,}02$$

Путем растворения и фильтрования метасиликата натрия, полученного, как указано выше, из SiO_2 и Na_2CO_3, готовят приблизительно 0,2%-ный водный раствор, в который при перемешивании вливают 0,5%-ный раствор нитрата свинца. После осаждения кристаллы легко отфильтровываются. Их высушивают на водяной бане. Лишь в атмосфере, совершенно лишенной сероводорода, получается препарат, не окрашенный в темный цвет.

Свойства. Белый порошок. Т. пл. 780°.

Литература. Schwarz R., Z. anorg. Chem., **126**, 76 (1923).

МЕТАСИЛИКАТ СЕРЕБРА

Ag_2SiO_3

$$2AgNO_3 + Na_2SiO_3 = Ag_2SiO_3 + 2NaNO_3$$
$$339{,}78 \quad 122{,}08 \quad 291{,}85 \quad 170{,}02$$

Препарат, как описано выше для метасиликата свинца, получают из Na_2SiO_3 и $AgNO_3$ в виде лимонно-желтого осадка, который высушивается, как указано выше. В связи со светочувствительностью препарата все операции с ним следует выполнять без доступа яркого света.

Свойства. Желтый порошок. При красном калении разлагается. Светочувствителен.

Литература. Schwarz R., Z. anorg. Chem., **126**, 76 (1923)

СИЛИКАТ БАРИЯ, ДИСИЛИКАТ БАРИЯ

$BaSiO_3$, $BaSi_2O_5$

$$BaCl_2 + Na_2SiO_3 = BaSiO_3 + 2NaCl,$$
$$208{,}27 \quad 122{,}08 \quad 213{,}45 \quad 116{,}92$$

$$BaCl_2 + Na_2Si_2O_5 = BaSi_2O_5 + 2NaCl$$
$$208{,}27 \quad 182{,}17 \quad 273{,}54 \quad 116{,}92$$

Готовят приблизительно 1%-ный раствор силиката натрия, фильтруют и осаждают из него дисиликат бария путем вливания при перемешивании в 2%-ный раствор хлористого бария; последний берут с избытком в 10%. После этого осадок отфильтровывают на нуче и высушивают на водяной бане. Если до осаждения к раствору силиката добавить столько едкого натра, сколько необходимо для того, чтобы количество основания в растворе достигло 15 молей на 1 моль SiO_2, то выпадает метасиликат, который таким же образом отфильтровывают на нуче и высушивают.

Литература. Schwarz R., Richter H., Ber. dtsch. chem. Ges., 60, 2269 (1927).

ГЕРМАНИЙ

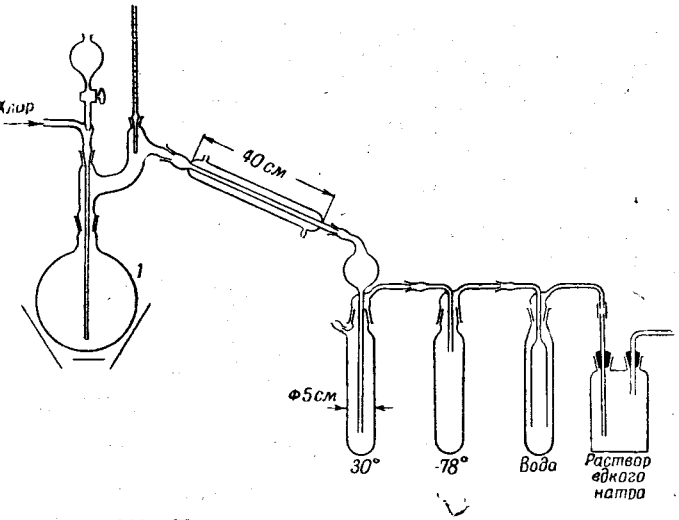
Исходным материалом для получения германия и его соединений в лаборатории является германит, сульфогерманит меди, встречающийся в Тсумебе (Юго-Западная Африка). Для переработки германита в лаборатории разработан целый ряд методов переведения его в раствор, из которых пригодными оказались как кислотные, так и щелочные методы разложения.

Получение германия путем возгонки GeS в токе аммиака требует довольно сложной установки. Разложение щелочью можно особенно рекомендовать в тех случаях, когда одновременно необходимо извлечь галлий, содержащийся в германите в количестве около 0,9%. Все подобные методы обработки приводят, прежде всего, к образованию двуокиси GeO_2.

ДВУОКИСЬ ГЕРМАНИЯ
GeO_2

I. КИСЛОТНЫЙ МЕТОД РАЗЛОЖЕНИЯ

500 *г* измельченной в порошок руды обливают в пятилитровой конической колбе из иенского стекла, стоящей в большой фарфоровой чашке под очень хорошей тягой (или, лучше, под открытым небом), 1 *л* воды и 500 *мл* концентрированной серной кислоты. Колбу встряхивают и затем сразу приливают к смеси 1,2 *л*



Р и с. 203. Перегонка четыреххлористого германия.

концентрированной азотной кислоты (*D* 1,4). Когда очень бурно протекающая реакция (переброс пены происходит лишь при слишком концентрированной кислоте) окончится, колбу нагревают еще в течение нескольких часов на водяной бане до тех пор, пока почти полностью не прекратится выделение двуокиси азота. Горячий раствор быстро фильтруют на нуче из иенского стекла № 3 и фильтрат выливают в плоскую чашку. В течение ночи из этого раствора выкристаллизовывается сернокислая медь. Фильтрат после сливания его с кристаллов и добавления 200 *мл* концентрированной серной кислоты и 1 *л* азотной применяют для разложения новых 500 *г* руды. Остаток на фильтре представляет собой сырую GeO_2, загрязненную двуокисью кремния; его можно очистить следующим образом.

Сырую GeO_2, полученную после 2—4 описанных выше процессов разложения, вносят в двухлитровую колбу *1* из иенского стекла с притертой пробкой (рис. 203). На каждую порцию продукта, полученную при описанном выше разложении 500 *г* руды, содержащую приблизительно 30 *г* GeO_2, берут 210 *мл* концентрированной соляной кислоты (*D* 1,19); следовательно, на 4 одновременно перерабатываемые порции—840 *мл* 38%-ной сырой технической соляной кислоты. Приемники охлаждают и колбу очень медленно нагревают при пропускании слабого тока хлора. Наполненный водой приемник не должен нагреваться. Если такое нагревание все же происходит, то это значит, что добавлено слишком много соляной кислоты или что нагревание до того, как установилось равновесие

$$GeO_2 + 4HCl \rightleftarrows GeCl_4 + 2H_2O$$

производилось слишком быстро. При 83° перегоняется $GeCl_4$, окрашенный в желтый цвет вследствие присутствия хлора. Позднее на его поверхности образуется второй слой, состоящий из 20%-ной соляной кислоты. К концу перегонки иногда (если было взято слишком мало соляной кислоты или кислота была слишком разбавлена) в приемнике в результате гидролиза выделяется GeO_2. В этом случае через капельную воронку к жидкости приливают концентрированную соляную кислоту. Если приемник, охлаждаемый водой, снова нагреется при добавлении воды, то его сильно охлаждают путем погружения в лед; в случае необходимости меняют воду. Перегонку продолжают до тех пор, пока жидкость в первом приемнике не станет вполне прозрачной и больше не будет накопляться четыреххлористый германий. Прозрачный дестиллят, собравшийся в новом подставленном приемнике, испытывают путем пропускания в него сероводорода после восстановления растворенного хлора сернистой кислотой. При этом не должен больше выпадать белый осадок GeS_2. Испытание на присутствие германия можно выполнить быстрее и не удаляя хлора, если немного разбавить раствор и добавить к нему 2%-ный раствор тантала [G. Brauer, H. Renner, Z. anal. chem., 133, 401 (1951)].

II. ЩЕЛОЧНОЙ МЕТОД РАЗЛОЖЕНИЯ

1 *кг* очень тонко измельченного в шаровой мельнице германита медленно добавляют в стальной тигель к 500—600 *г* едкого натра, растворенного в равном весовом количестве воды. Во время этой операции смесь следует сильно перемешивать железным стержнем. Иногда необходимо время от времени охлаждать смесь, погружая тигель в холодную воду. После добавления всей руды смесь медленно нагревают, продолжая перемешивать до тех пор,

пока масса сильно не загустеет или не станет почти совсем сухой. Тогда ее извлекают и вносят в 1 *л* воды. Непосредственно после растворения в воде продукт фильтруют через уплотненный бумажный фильтр, через нуч из иенского стекла или через асбестовый фильтр (асбестовую бумагу) и основательно промывают до слабожелтой окраски отходящей промывной воды. Получается около 4 *л* фильтрата. Эти операции после растворения щелочного продукта реакции должны быть выполнены быстро одна за другой, иначе в результате частичного окисления образуются трудно фильтруемые коллоиды. Остаток от фильтрования отбрасывают. Он очень легко окисляется и в некоторых случаях очень сильно нагревается на воздухе. Желтый раствор почти нейтрализуют, приливая серную кислоту, и затем еще подкисляют азотной кислотой. Когда сравнительно энергичная реакция закончится, буроватую пену, состоящую главным образом из сульфидов мышьяка и серы, отфильтровывают и обрабатывают отдельно, выпаривая с концентрированной серной и азотной кислотами до появления белых паров. Фильтрат нейтрализуют после этого аммиаком, применяя как индикатор бензиланилиназобензолсульфоновую кислоту (бензиловый оранжевый). Выделившиеся окислы и гидроокиси галлия и германия отфильтровывают. Затем фильтрат обрабатывают концентрированным аммиаком, взятым в количестве 10% от объема фильтрата, и добавляют немного сернокислого магния, в результате чего выпадает остаток германия. Галлиево-германиевый осадок выпаривают с серной кислотой до появления белых паров и после разбавления отфильтровывают. Остаток на фильтре состоит из GeO_2, которую вместе с остатком, содержащим магний, очищают перегонкой. Ввиду того, что вещество практически уже свободно от мышьяка, можно непосредственно за этим приступить к описанной ниже очистке. Однако количество GeO_2, которое содержится вместе с мышьяком в буроватой пене, подвергают двукратной перегонке, причем образующийся уже после первой перегонки $GeCl_4$ гидролизуют, а полученную GeO_2 очищают по описанному ниже методу.

Для выделения ценного галлия поступают следующим образом. Полученный после отфильтровывания двуокиси германия сернокислый раствор подщелачивают и обрабатывают небольшим количеством сернистого натрия. После этого раствор подкисляют, в результате чего выпадают мышьяк, вольфрам и молибден. Осадок захватывает и некоторое количество галлия. Поэтому его кипятят с соляной кислотой. Раствор затем доводят путем прибавления аммиака почти до нейтральной реакции и осаждают карбонатом аммония. Гидроокись галлия растворяют в соляной кислоте, добавляют к раствору небольшое количество бромной воды и кипятят. Чтобы осадить свинец, повторяют осаждение, как описано, сульфидом натрия в щелочной среде; для отделения последних следов молибдена смесь подкисляют, кипятят и осаждают карбонатом аммония. Относительно дальнейшей переработки полученной таким образом гидроокиси галлия см. раздел «Галлий» (стр. 400).

По обоим описанным методам можно извлечь более 90% содержащегося в руде германия. Обычно из 1 *кг* руды получают около 60 *г* GeO_2 и по щелочному методу разложения еще 8—9 *г* галлия. Оба метода не дают еще чистого вещества; в первом случае при кислотном разложении получается еще сырой $GeCl_4$, но уже в значительной степени освобожденный от примеси мышьяка. Из него путем гидролиза можно получить GeO_2. Щелочное разложение дает, как было описано выше, GeO_2, почти свободную от мышьяка, но в других отношениях еще сравнительно мало очищенную.

Для получения GeO_2 наивысшей чистоты, в которой примеси почти нельзя обнаружить даже спектроскопически, применяют нижеследующий метод очистки. В этом случае сумма всех примесей, несомненно, будет ниже 0,01%.

III. ОЧИСТКА ДВУОКИСИ ГЕРМАНИЯ

В колбу тщательно очищенной дестилляционной установки, вроде той, которая была использована в методе I (при особенно высоких требованиях к чистоте препарата следует иметь в запасе еще другую такую же установку, используемую только для этой цели), вносят объединенные погоны от первой перегонки или сырую двуокись германия, полученную щелочным разложением. Затем колбу наполовину наполняют чистой соляной кислотой, которая должна быть почти 6 н. Если приходится перерабатывать GeO_2 от щелочного разложения, то к 100 *г* сырой GeO_2 приливают 700 *г* концентрированной чистой 38%-ной соляной кислоты (D 1,19) и при необходимости доливают до половины 6 н. соляной кислотой. Затем смесь медленно перегоняют в токе хлора, как было указано в методе I. В третий приемник наливают чистую дестиллированную воду. Первые два приемника охлаждают так же, как было указано в методе I. Во время перегонки замораживают путем охлаждения и встряхивания в тщательно очищенной трехлитровой колбе из иенского стекла на каждые 1,5 *кг* переработанной руды по 1 *л* воды до состояния ледяной кашицы (для этого в колбу вводят зародышевые кристаллы льда!). Нужно следить за тем, чтобы кристаллизация

протекала, по возможности, в то время, когда при встряхивании забрасывается затравка льда, чтобы на стенке колбы не образовалась толстая ледяная корка, которая может при некоторых обстоятельствах вызвать растрескивание колбы. После получения достаточно густой ледяной кашицы в эту колбу вливают выделившийся в приемнике $GeCl_4$. Встряхивают 5—10 мин. и оставляют смесь (периодически встряхивая ее) на несколько часов. Наконец, в течение ночи выпадает GeO_2. Находящуюся над ней сильнокислую жидкость сливают и применяют для разбавления концентрированной соляной кислоты при дальнейших операциях переработки. Если она не нужна для этой цели, то можно содержащийся в ней германий выделить в виде сернистого германия действием сероводорода после восстановления растворенного в ней хлора сернистой кислотой. Однако в этом случае концентрация соляной кислоты в жидкости должна быть доведена до 6 н.

После сливания находящегося над осадком кислого раствора осадок GeO_2 еще раз покрывают дестиллированной водой и оставляют часа на 2—3, причем в продолжение первого часа смесь подвергают время от времени встряхиванию. Эти мероприятия имеют целью отмыть упорно удерживаемый хлор, присутствие которого привело бы при дальнейшем высушивании к потерям. Наконец, осадок отсасывают на нуче из иенского стекла № 4 и тщательно промывают холодной водой. GeO_2 на нуче высушивают в сушильном шкафу при 200°. Фильтрат и промывные воды применяют для гидролиза дальнейших порций. Если они не нужны для этой цели, то их вместе с первой водой для гидролиза перерабатывают на GeS_2.

Свойства. GeO_2. Мол. вес 104,6. Белый порошок. Плавится при 1115° с образованием прозрачного, как стекло, расплава, который при охлаждении затвердевает в виде прозрачного сильно преломляющего стекла. GeO_2, полученная путем гидролиза, даже после интенсивной промывки, всегда содержит галоген. От галогена ее можно освободить прокаливанием. Непрокаленную GeO_2, лишенную галогена, можно получить только путем гидролиза этилового эфира германиевой кислоты или выпариванием досуха чисто водного экстракта прокаленной GeO_2. Растворимость: 0,8 *г* в 100 *г* чистой воды при отсутствии других электролитов (часто GeO_2 растворена коллоидально); около 1,2 *г* в 100 *г* 0,3 н. растворов сильных кислот и 0,1 *г* в 100 *г* 10 н. растворов сильных кислот.

Довольно легко растворяется в концентрированной соляной кислоте.

Литература. Johnson W. C., Foster S., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1828 (1935); Schwarz R., Schenk P. W., Giese H., Ber. dtsch. chem. Ges., **64**, 366 (1931); Sebba F., Pugh W., J. Am. Chem. Soc., 59, 1371 (1937).

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ГЕРМАНИЙ

Ge

$$GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$$
$$104{,}60 \quad 44{,}8\ л. \quad 72{,}60 \quad 36{,}04$$

Неглазурованную фарфоровую лодочку наполняют непрокаленной GeO_2 и вдвигают в фарфоровую или кварцевую трубку, которую можно нагревать в электрической печи приблизительно до 600°. Через трубку пропускают сильный ток водорода, причем трубку несколько наклоняют в направлении выходного отверстия, чтобы конденсирующаяся вода не стекала обратно в горячую трубку. При небольших количествах (до 40 *г*) восстановление заканчивается через 3—5 час. Бо́льшие количества требуют восстановления в течение более продолжительного времени. Следует обращать внимание на то, чтобы температура не превышала указанного предела (особенно в начале восстановления), иначе возможно спекание и даже испарение одноокиси германия, которая будет выделяться на холодных частях трубки в виде пучков кристаллов. Эти кристаллы дальше уже могут восстановиться до металлического германия. Установке дают охладиться в токе водорода. Порошкообразный серо-черный германий может быть сплавлен в токе водорода в неглазурованном фарфоровом тигле с дырчатой крышкой (тигель Розе). При применении паяльной горелки необходимо к вдуваемому воздуху подмешивать немного кислорода, чтобы достигнуть температуры плавления германия. Тигли часто лопаются в результате расширения германия при затвердевании. Поэтому практичнее пользоваться трубчатыми тиглями (тиглями Таммана), которые незадолго до затвердевания германия можно наклонить почти до горизонтального положения. Очень часто наблюдаемое при других условиях растрескивание тиглей таким приемом несомненно предотвращают. Плавление германия может быть осуществлено также и под слоем поваренной соли.

Другие методы получения. Восстановлением сахарным углем или цианистым калием. Чистейший металл получается при восстановлении GeO_2 действием водорода и плавлении продукта восстановления в этой же атмосфере. Выходы достигают 90%. При извлечении остатков, приставших к стенкам тигля и к трубке, в которой производилось восстановление, путем их хлорирования и последующего извлечения в виде $GeCl_4$ (см. $GeCl_4$, стр. 342) выходы оказываются почти количественными. При этом методе загрязненный продукт получается только в тех случаях, когда примесь занесена извне, из материала самого тигля. Содержание примесей при чистом исходном материале, как

показывают спектроскопические исследования, не превышает 0,01%.

Свойства. Хрупкий блестящий металл. При легком ударе молотком разлетается на куски. На влажном воздухе постепенно тускнеет. В компактном виде в кислотах нерастворим; в виде порошка растворим в смеси аммиака с перекисью водорода. При красном калении сгорает с выделением густого бурого дыма, состоящего из одноокиси германия. Кристаллизуется по типу A4 (алмаз). Т. пл. 959°. Применяется в высокочастотной технике в качестве материала для детекторов.

Литература. Schwarz R., Elstner G., Z. anorg. Chem., 217, 289 (1934); Schenk P. W., Brauer G., частные сообщения.

Гидриды германия (германы)

Относительно получения и свойства гидрида германия см: L. M. Dennis, Z. anorg. Chem., **174**, 130 (1928); W. C. Johnson, S. Isenberg, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1349 (1935); K. Clusius, F. Faber, Angew. Chem., **55**, 97 (1942).

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ (ТЕТРАХЛОРИД ГЕРМАНИЯ)

$GeCl_4$

I. $$Ge + 2Cl_2 = GeCl_4$$
$$72{,}60 \quad 141{,}82 \quad 214{,}43$$

В трубку, применяемую для восстановления GeO_2, пропускают при нагревании сильный ток сухого хлора над находящимся в лодочке порошком германия, причем под конец температуру доводят до 500—600°. Однако реакция начинается при гораздо более низкой температуре. В большинстве случаев оказывается возможным работать даже с трубкой из иенского стекла. Трубку можно также наполнить осколками разбитых лодочек и тиглей с остатками приставшего к ним германия и переработать таким же методом германий, который иначе почти невозможно извлечь из осколков. Трубку, несколько наклоненную в сторону выходного отверстия, присоединяют при помощи надетого на нее форштоса к газовой ловушке, которую охлаждают смесью льда с поваренной солью, или, что лучше, смесью сухого льда с ацетоном. Дестиллят, окрашенный хлором в желтый цвет, освобождают перегонкой от главной массы хлора и после этого еще раз перегоняют над порошком меди или над ртутью.

II. $$GeO_2 + 4HCl = GeCl_4 + 2H_2O$$
$$104{,}60 \quad 145{,}88 \quad 214{,}43 \quad 36{,}04$$

Для получения $GeCl_4$ пользуются установкой, применяемой для очистки сырой GeO_2, и процесс очистки проводят так же, как описано, с той только разницей, что пропускание хлора является в этом случае излишним, поскольку исходным материалом является GeO_2, не содержащая примеси мышьяка. Разумеется, можно также просто освободить полученный при очистительной перегонке $GeCl_4$ от большей части растворенного в нем хлора обыкновенной перегонкой, не подвергая его гидролизу, а затем остаток хлора удалить путем встряхивания продукта с порошком меди. В этом случае перегнанный $GeCl_4$ отделяют в делительной воронке от соляной кислоты, высушивают его над прокаленным сульфатом натрия и сливают с твердого сульфата в перегонную колбу. После отгонки первой фракции добавляют немного порошка или стружек меди, взбалтывают в течение некоторого времени и затем перегоняют препарат в хорошо высушенную ампулу. Из первого погона и сульфата натрия выделяют путем гидролиза остаток германия в виде GeO_2.

III. 10,4 *г* GeO_2 нагревают с десятикратным количеством соляной кислоты (*D* 1,19) в толстостенной склянке в течение 8 час. в масляной бане до 170—180°. GeO_2 переходит в раствор. После охлаждения $GeCl_4$, который образует тяжелый слой под слоем соляной кислоты, отделяют в делительной воронке и перегоняют.

Упорно остающуюся в сосудах и в приборах GeO_2 можно отмыть крепким раствором едкого натра. Она может быть затем после подкисления регенерирована в виде GeS_2 при пропускании сероводорода.

Свойства. Прозрачная как вода легкоподвижная жидкость. Дымит на воздухе и легко подвергается гидролизу при взаимодействии с водой. Имеет своеобразный запах; этот запах можно хорошо отличить от одновременно ощущаемого запаха HCl. Т. кип. 83,1°; т. пл. —49,5°. $D^{19,5}$ 1,886.

Литература. I и II. См. литературу, приведенную при описании синтеза GeO_2 (стр. 339—341).

III. Bauer H., Burschkies K., Ber. dtsch. chem. Ges., **66**, 277 (1933).

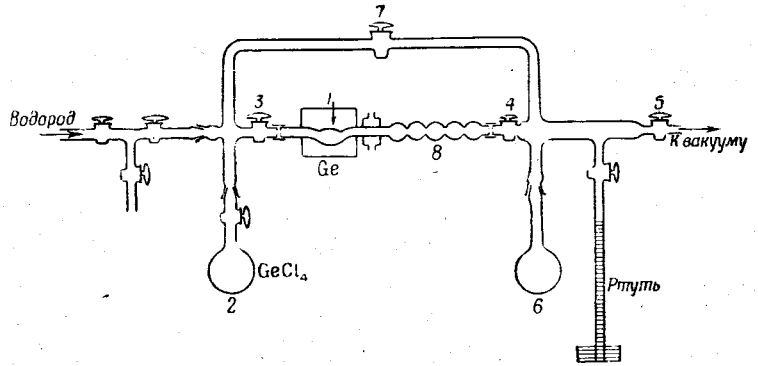
ДВУХЛОРИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ (ДИХЛОРИД ГЕРМАНИЯ)

$GeCl_2$

$$GeCl_4 + Ge = 2GeCl_2$$
$$214{,}43 \quad 72{,}60 \quad 287{,}02$$

Порошок германия, тщательно восстановленный при возможно более низкой температуре в токе водорода и полностью охлажденный в этой же атмосфере, находится в трубочке *1* установки, изображенной на рис. 204. Колбочку *2* наполняют чистым $GeCl_4$ (предварительно его подвергают в течение целой ночи высушиванию над хлористым кальцием и прокаленным сульфатом натрия и затем перегоняют в колбочку *2*). Колбочку *2* охлаждают жидким воз-

духом, эвакуируют из установки газы и трубочку *1* нагревают в небольшой электрической печи. Когда температура в трубочке *1* достигнет 300°, открывают краны *3* и *4* и закрывают



Р и с. 204. Получение двухлористого германия.

кран *5*. Охлаждающую смесь от колбы *2* переносят к колбе *6*. Затем температуру в трубке *1* повышают до 430°. При температуре 350° начинается реакция. После отгонки всего продукта в колбу *6*, закрывают краны *3* и *4* и $GeCl_4$ перегоняют через кран *7* в колбу *1*, где он конденсируется. Это повторяют до тех пор, пока в трубке *8* не накопится достаточного количества $GeCl_2$.

Свойства. Мол. вес 143,51. Очень реакционноспособное вещество, в тонких слоях бесцветное. Растворимо в бензоле и эфире.

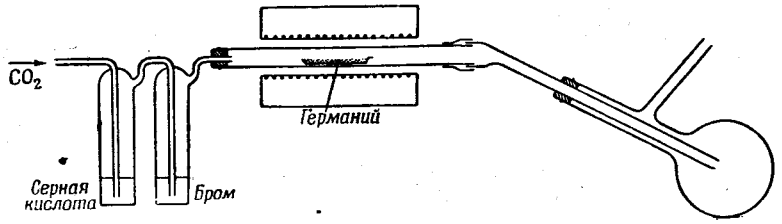
Литература. Dennis L. M., Hunter, J. Am. Chem. Soc., 51, 1151 (1929).

ЧЕТЫРЕХБРОМИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ (ТЕТРАБРОМИД ГЕРМАНИЯ)

$GeBr_4$

I. $$Ge + 2Br_2 = GeBr_4$$
$$72{,}60 \quad 319{,}66 \quad 392{,}26$$

К одному из концов трубки для сожжения присоединен при помощи форштоса с надетой на него резиновой трубкой приемник в виде перегонной колбы (рис. 205). В трубку помещена лодочка, содержащая порошкообразный германий, полученный восстановлением двуокиси германия при возможно более низкой температуре. К другому концу трубки присоединена промывная склянка с бромом, а впереди этой склянки другая промывная склянка с концентрированной серной кислотой. Через всю установку, предварительно тщательно высушенную, пропускают ток двуокиси углерода. Реакция начинается при сравнительно низкой температуре. При 200° она становится энергичной, и в охлаждающей трубке собирается кристаллическая масса, окрашенная бромом в желтый цвет; время от времени ее расплавляют горелкой, дают стечь вниз и перегоняют еще раз. Освобождать кристаллическую массу от избытка брома действием ртути нецелесообразно, так как этого можно достигнуть без труда простой перегонкой, причем и таким образом получается чисто белый продукт. Выход почти количественный.



Р и с. 205. Получение четырехбромистого германия.

II. $$GeO_2 + 4HBr = GeBr_4 + 2H_2O$$
$$104{,}60 \quad 323{,}72 \quad 392{,}26 \quad 36{,}04$$

10,4 *г* GeO_2 нагревают в масляной бане с десятикратным количеством бромистоводородной кислоты (*D* 1,78) в толстостенной склянке в течение 24 час. при 180°. Продукт выливают из склянки, отделяют $GeBr_4$ в делительной воронке и перегоняют.

Еще один метод получения. Тонкий порошок германия, восстановленный при низкой температуре, кипятят в колбе с избытком брома с обратным холодильником примерно в течение 4 час. при 60°; сливают продукт реакции с нерастворившегося остатка, отгоняют избыток брома и фракционируют.

Свойства. Белые блестящие кристаллы правильной системы (плоские октаэдры). D^{29} 3,132. Т. кип. 185,9° (исправленная); т. пл. 26°. При действии воды подвергается гидролизу. Растворим в абсолютном спирте, четыреххлористом углероде, бензоле и эфире.

Литература. I. Dennis L. M., Hance F. E., Z. anorg. Chem., 122, 256 (1922); Brewer F. M., Dennis L. M., J. Phys. Chem., 31, 1101 (1927).
II. Bauer H., Burschkies K., Ber. dtsch. chem. Ges., 66, 277 (1933).

ЧЕТЫРЕХИОДИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ (ТЕТРАИОДИД ГЕРМАНИЯ)

GeJ_4

I. $$Ge + 2J_2 = GeJ_4$$
$$72{,}60 \quad 507{,}64 \quad 580{,}24$$

Получение GeJ_4 осуществляется таким же образом, как и получение тетрабромида. Необходимые пары иода получают просто путем помещения в передней части трубки, в которой находится лодочка с порошком германия, другой лодочки с иодом, которую по мере надобности можно нагревать. При проведении реакции с большими количествами исходных веществ пары иода получают в реторте, наполненной иодом, через тубус которой пропускают двуокись углерода. Горло реторты вставляют в трубку для сожжения и уплотняют при помощи натягиваемого отрезка резиновой трубки. Реторту нагревают на водяной бане. Реакция начинается приблизительно при температуре 220° и протекает энергично, когда температура трубки достигает 560°. Очистка GeJ_4 производится так же, как и очистка $GeBr_4$.

II. 5,2 *г* GeO_2 нагревают в масляной бане с двадцатикратным количеством иодистоводородной кислоты (D 1,7) в толстостенной склянке в течение 12 час. при температуре 150°. После охлаждения GeJ_4 выделяется в виде коричневой кристаллической массы. Отжатый между листами фильтровальной бумаги иодид, по Деннису и Хенсу, подвергается возгонке. Находящийся в толстостенной трубке препарат нагревают в масляной бане до 148—150°, т. е. немного выше его точки плавления. Через расплав пропускают сильную струю двуокиси углерода. Сначала возгоняется механически включенный в массу иод, затем оседает GeJ_4 в виде золотисто-желтых кристалликов.

Свойства. Оранжево-красная кристаллическая масса. Плавится при 145—146° с образованием рубиново-красной жидкости. Кристаллизуется в правильной системе. D^{26} 4,322. Отгоняется выше 300°.

Литература. I. Dennis L. M., Hance F., J. Am. Chem. Soc., 44, 2854 (1922); Z. anorg. Chem., 129, 206 (1923).
II. Bauer H., Burschkies K., Ber. dtsch. chem. Ges., 66, 277 (1933).

ДВУИОДИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ (ДИИОДИД ГЕРМАНИЯ)

GeJ_2

$$GeJ_4 + H_2O + H_3PO_2 = GeJ_2 + H_3PO_3 + 2HJ$$
$$580{,}24 \quad 18{,}02 \quad 65{,}99 \quad 326{,}42 \quad 81{,}99 \quad 255{,}84$$

20 *г* GeJ_4 вносят в трехгорлую колбу со шлифами емкостью 250 *мл*. Через среднее горло проходит механическая мешалка, одно из крайних служит для ввода трубки обратного холодильника, третье горло закрывают притертой пробкой. В колбу наливают 10 *мл* бесцветной 57%-ной иодистоводородной кислоты и 20 *мл* воды, включают мешалку, добавляют 7,6 *мл* 50%-ной фосфорноватистой кислоты (2 *мл* избытка) и закрывают притертой пробкой третье горло. Смесь кипятят с обратным холодильником до тех пор, пока вскоре красные кристаллы GeJ_4 не перейдут в желтые кристаллы GeJ_2. После этого смесь охлаждают до 0°, отфильтровывают на нуче со стеклянной пористой пластинкой и промывают разбавленной иодистоводородной кислотой (2 части воды + 1 часть 57%-ной HJ). Высушивание производят в вакууме над фосфорным ангидридом в специальном эксикаторе (Trockenpistole), нагреваемом кипящим толуолом. При этом последние следы не вступившего в реакцию GeJ_4 возгоняются. Выход 9 *г* (75% вычисленного теоретически, считая на GeJ_4).

Другая возможность получения основана на реакции, выраженной уравнением $GeS + 2HJ = GeJ_2 + H_2S$.

Свойства. Желтые кристаллы.

Литература. Flood E. A., Foster L. S., Pietrusza E. W., Inorganic. Syntheses, vol. 2, 106 (1946); vol. 3, 63 (1950).

МЕТИЛГЕРМАНИЙТРИИОДИД (МЕТИЛТРИИОДГЕРМАН)

CH_3GeJ_3

$$GeJ_2 + CH_3J = CH_3GeJ_3$$
$$326{,}42 \quad 141{,}94 \quad 468{,}36$$

В установку (рис. 206), присоединенную к вакуумному насосу, в толстостенной ампуле *1* из стекла пирекс или дюран вносят 10 *г* GeJ_2 и после эвакуирования газа перегоняют в эту

ампулу из градуированного сосуда *2* 2,1 *мл* (4,8 *г*) CH_3J, для чего ее охлаждают смесью сухого льда с ацетоном. После этого шейку ампулы *1* запаивают и ампулу нагревают в течение 24 час. при 110° (осторожно! Взрывоопасно, особенно в начале нагревания, если толщина стенок ампулы недостаточна). По мере течения реакции кристаллы исчезают и, если GeJ_2 не содержал окислов, образуется прозрачная жидкость. При охлаждении, если был взят не слишком большой избыток CH_3J, желтая жидкость затвердевает. Избыток CH_3J отгоняют путем охлаждения бокового отростка *3* в охлаждающей смеси. Сосуд после этого открывают, содержимое переносят в соответствующую дестилляционную установку и после удаления последних следов CH_3J продукт подвергают перегонке.

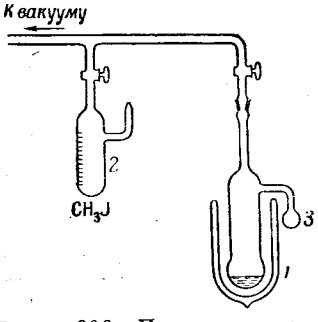


Рис. 206. Получение метилгерманийтриодида.

Свойства. Лимонно-желтые ромбические кристаллы. Т. пл. 48,5°. Т. кип. 237° (при 752 *мм* рт. ст.. При повышении температуры кристаллы приобретают красноватый цвет. Растворяется в воде и при этом подвергается гидролизу. Растворим в органических растворителях, например в петролейном эфире. 1

Литература. Flood E. A., Foster L. S., Godfrey K. L., Inorganic. Syntheses., vol. 3, New York—London, 1950, p. 64; Flood E. A., J. Am. Chem. Soc., 55, 4935 (1933).

ДВУСЕРНИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ (ДИСУЛЬФИД ГЕРМАНИЯ)

GeS_2

$$GeO_2 + 2H_2S = GeS_2 + 2H_2O$$
104,60 *44,8 л* 136,74 36,04

GeO_2 растворяют в 6 н. HCl (или же применяют оставшиеся от гидролиза $GeCl_4$ растворы после связывания остающегося иногда в них хлора сернистой кислотой) и пропускают через раствор сильный ток H_2S. Колбу закрывают хорошо подобранной резиновой пробкой и оставляют лучше всего на ночь под давлением, которое имеет место в сероводородном аппарате Киппа. Выпадает чисто белый GeS_2; его отфильтровывают, промывают подкисленной водой, соляной кислотой, спиртом и эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе (выход количественный). В кристаллическом виде его можно получить путем возгонки GeS в токе паров серы при красном калении.

Другой метод получения. Путем пропускания серусодержащего сероводорода при красном калении над GeO_2.

Свойства. Осажденный GeS_2 представляет собой белый, сильно мелящий порошок. Лишь с трудом смачивается водой. Кристаллический GeS_2 образует чешуйки с перламутровым блеском. D^{14} 2,942. Плавится приблизительно при 800° с образованием темной жидкости, застывающей в янтарно-желтую прозрачную массу. В щелочах растворяется в виде сульфосоли. Растворением в аммиаке и окислением перекисью водорода его можно перевести в GeO_2.

Литература. Pugh W., J. Chem. Soc. (London), 1930, 2370.

МОНОСУЛЬФИД ГЕРМАНИЯ

GeS

$$GeO_2 + H_2S + H_2 = GeS + 2H_2O$$
104,60 *22,4 л* *22,4 л* 104,67 36,04

В тугоплавкой трубке нагревают лодочку с GeO_2, пропуская над ней смесь газов—сероводорода и водорода. Образующийся GeS возгоняют. Его извлекают из трубки, измельчают в порошок и перемешивают с холодным разбавленным аммиаком. Образовавшийся одновременно GeS_2 при этом растворяется, а GeS остается нерастворенным. Реакция начинается при 500°. При 700° в течение нескольких часов из 10 *г* окисла получают сульфид почти с количественным выходом.

Свойства. Темные, серо-черные искрящиеся кристаллы, в проходящем свете от красного до желто-красного цвета.

Литература. Pugh W., J. Chem. Soc. (London), 1930, 2371.

ФТОРИД КАЛИЯ-ГЕРМАНИЯ

K_2GeF_6

$$GeO_2 + 6HF + 2KCl = K_2GeF_6 + 2HCl + 2H_2O$$
104,60 120,06 149,12 264,80 72,94 36,04

2 части GeO_2 растворяют в платиновой чашке в 12 частях 20%-ной HF и добавляют концентрированный раствор 3 частей KCl. Жидкость затвердевает в студенистую массу, которая при размешивании снова становится жидкой и выделяет осадок в виде плотной кристаллической муки. Этот осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды, затем спиртом и высушивают. Для осаждения вместо раствора KCl можно брать также и раствор карбоната калия.

Свойства. Белый негигроскопичный кристаллический порошок. При перекристаллизации из воды обра-

зует таблички. Кристаллизуется в гексагональной системе. Т. пл. ~730°; т. кип. ~835°. Растворимость: 1 *г* в 184,6 *г* воды (при 18°), в 34,0 *г* воды (при 100°).

Литература. Winkler Cl., J. prakt. Chem., (2) **36**, 199 (1887); Müller J. H., J. Am. Chem. Soc., **43**, 1089 (1921); Krüss G., Nilson O., Ber. dtsch. chem. Ges., **20**, 1697 (1887).

ТЕТРААЦЕТАТ ГЕРМАНИЯ

$Ge(CH_3COO)_4$

$$GeCl_4 + 4Tl(CH_3COO) = Ge(CH_3COO)_4 + 4TlCl$$
$$214{,}43 \qquad 1053{,}72 \qquad 308{,}76 \qquad 959{,}40$$

В установке со шлифами, состоящей из колбы емкостью 150 *мл* с боковой насадкой для капельной воронки, механической мешалки и обратного холодильника с осушительной трубкой, взмучивают 50 *г* ацетата таллия (I) в 100 *мл* уксусного ангидрида и по каплям приливают к этой суспензии из капельной воронки при сильном перемешивании раствор 10 *г* $GeCl_4$ в 20 *мл* уксусного ангидрида. Смесь перемешивают при 80° в масляной бане в течение 15 мин. и затем еще 45 мин. при комнатной температуре. Выделившийся TlCl отфильтровывают без доступа влаги и фильтрат упаривают в вакууме при 20 *мм* рт. ст. до 10 *мл*. При охлаждении выделяется почти количественно тетраацетат германия в виде тонких игл. Их промывают уксусным ангидридом и абсолютным эфиром на нуче со стеклянной пористой пластинкой и высушивают в вакууме.

Свойства. Тонкие белые иглы. Т. пл. 156° (при слишком медленном нагревании перед плавлением наступает разложение). В воде подвергается гидролизу с образованием уксусной кислоты и двуокиси германия. Растворим в уксусном ангидриде, бензоле и ацетоне; мало растворим в четыреххлористом углероде.

Литература. Schmidt G., Blohm Chr., Jander G., Angew. Chem., 59, 235 (1947).

РАЗДЕЛ 13

ОЛОВО, СВИНЕЦ

М. БАУДЛЕР

ОЛОВО

Sn

ОЛОВО В ПОРОШКЕ

Олово при температуре немного ниже точки плавления (232°) становится хрупким, а поэтому его можно измельчать в порошок. Особой γ-модификации, которой прежде приписывались эти свойства, не существует (это обнаружено новейшими рентгенографическими исследованиями).

Олово в порошке имеется в продаже разных сортов, различающихся по тонкости измельчения (Мерк). Для лабораторного получения этого порошка в небольшом количестве чистое олово плавят в фарфоровой чашке и затем нагревают до темнокрасного каления. Жидкое олово сливают из-под образовавшейся поверхностной пленки в заранее нагретую фарфоровую ступку и сразу же после затвердевания интенсивно измельчают. Поскольку металл быстро охлаждается до температур, при которых его хрупкость исчезает, в ступке поддерживают температуру 200°. В противном случае оставшиеся крупные куски снова следует подвергнуть обработке по тому же методу.

Олово в порошке применяют в связи с его повышенной реакционной способностью вместо гранулированного олова или олова в палочках для получения различных его соединений.

Литература. Vanino L., Handb. d. präp. Chem., Bd. I, 3 Aufl., Stuttgart, 1925, S. 587; Mantell C. L., Tin. 2 Ed., New York, 1949.

СЕРОЕ α-ОЛОВО

Обыкновенное тетрагональное β-олово переходит при сильном охлаждении ниже 13,2° особенно в присутствии соответствующих ускорителей процесса превращения в порошкообразное серое α-олово.

Для получения α-олова оловянные стружки в закрывающемся сосуде перемешивают с 10%-ным раствором $(NH_4)_2SnCl_6$ в абсолютном спирте и, если возможно, добавляют немного α-олова (около 1% от взятого количества олова). После многодневного стояния в холодильном шкафу при —5° происходит полное превращение олова в серую модификацию. Полученный порошок тщательно промывают холодной разбавленной соляной кислотой, затем спиртом и эфиром и высушивают при низкой температуре в вакуум-эксикаторе.

Литература. Cohen E., van Eijk C., Z. phys. Chem., **30**, 601 (1899); Cohen E., Z. phys. Chem., **35**, 588 (1900).

ДВУХЛОРИСТОЕ ОЛОВО (ДИХЛОРИД ОЛОВА)

$SnCl_2$

Безводны хлорид олова (II) получают путем обезвоживания дигидрата.

$$\underset{225,65}{SnCl_2 \cdot 2H_2O} + 2(CH_3CO)_2O = \underset{189,61}{SnCl_2} + 4CH_3COOH$$

$\underset{204,16}{}$

В стакан емкостью 600 *мл* к 204 *г* уксусного ангидрида (99—100%-ного) добавляют, взбалтывая смесь рукой, 226 *г* продажного кристаллического $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Обезвоживание начинается немедленно при сильном выделении тепла, так что $(CH_3CO)_2O$ временами начинает кипеть (работать под тягой!). Одновременно выделяется безводная соль в виде тонких белых кристаллов. Через $1^1/_2$ часа смесь отсасывают, два раза промывают соль порциями по 50 *мл* абсолютного эфира и, наконец, высушивают в вакуум-эксикаторе. Выход количественный (189 *г*). При особо строгих требованиях можно продукт подвергнуть еще дальнейшей очистке путем перегонки в высоком вакууме в установ-

ке из тугоплавкого стекла или, лучше всего, из кварца.

$SnCl_2$ хорошо сохраняется в склянках с хорошо притертыми пробками.

Синонимы. Станнохлорид, «хлорюр олова».

Свойства. Белое кристаллическое вещество с жирным блеском; на воздухе сравнительно устойчиво, однако при продолжительном нахождении на воздухе частично разлагается в результате гидролиза и окисления.

Т. пл. 247°; расплав обладает сильной склонностью к переохлаждению. Т. кип. 606°. D 3,95.

$SnCl_2$ легко растворимо в воде; из концентрированных растворов выкристаллизовывается дигидрат; при разбавлении происходит гидролиз с образованием $Sn(OH)Cl$; $SnCl_2$ хорошо растворимо в ацетоне, амиловом спирте, уксусном эфире, абсолютном метиловом и этиловом спиртах.

Кристаллизуется в ромбической системе.

Литература. Синт. орг. преп., сб. 3, Издатинлит, 1952; Stephen H., J. Chem. Soc. (London), 1930, 2786; Fischer W., Gewehr R., Z. anorg, Chem., 242, 188 (1939).

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОЕ ОЛОВО (ТЕТРАХЛОРИД ОЛОВА)

$SnCl_4$

I. $$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$
$$118{,}70 \quad 141{,}82 \quad 260{,}53$$

Для получения этого препарата лучше всего пользоваться установкой, изображенной на рис. 207, размеры которой должны быть выбраны в соответствии с желательными количествами $SnCl_4$. Реакционный сосуд *1* изготовлен из

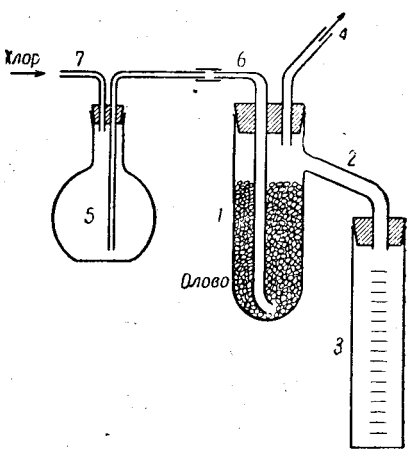


Рис. 207. Получение четыреххлористого олова.

иенского стекла и присоединен припаянной к нему переливной трубкой *2* к закрытому приемнику *3*. Диаметр трубки *2* должен быть выбран так, чтобы газ, вытесняемый стекающей из сосуда *1* жидкостью и двигающийся ей навстречу, мог свободно выходить через трубку *4*. Последняя непосредственно соединена с вытяжным каналом через осушительную трубку с хлористым кальцием. Колба *5* служит предохранительным сосудом на случай обратного переброса жидкости. Сосуд *1* наполняют чистым гранулированным оловом до высоты на 1—2 *см* ниже ответвления *2* и при возможности добавляют для облегчения начала реакции несколько миллилитров $SnCl_4$ так, чтобы газоподводящая трубка *6* была погружена только под поверхность жидкости. После этого через трубку *7* пропускают быстрый ток чистого сухого хлора (см. стр. 147). Как только начинается реакция, сосуд *1* охлаждают, погружая в воду, и регулируют приток хлора таким образом, чтобы образующееся $SnCl_4$ не нагревалось до кипения. Наблюдаемое иногда раскаливание олова под жидкостью не приносит вреда. Сосуд *1* быстро наполняется $SnCl_4$, которое в дальнейшем ходе процесса перетекает в сосуд *3*. Выход почти количественный. Таким путем можно легко в продолжение одного дня получить несколько килограммов $SnCl_4$. Сырой продукт из цилиндра *3* и сосуда *1* для удаления растворенного хлора в течение некоторого времени выдерживают, периодически встряхивая, над оловянной фольгой (станиолем) и, наконец, отгоняют от избытка металла в установке со шлифами без доступа влаги. Т. кип. (чистого вещества) 114°.

II. $$SnCl_4 \cdot 5H_2O + 5SOCl_2 = SnCl_4 + 5SO_2 + 10HCl$$
$$350{,}63 \quad 594{,}90 \quad 260{,}53 \quad 320{,}35 \quad 364{,}70$$

В колбе со шлифами обливают кристаллическое $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ хлористым тионилом, взятым в количестве, немного большем, чем теоретически вычисленное (см. стр. 197), и нагревают реакционную смесь в течение нескольких часов с обратным холодильником, к которому присоединена осушительная трубка. По окончании реакции главную массу неизрасходованного $SOCl_2$ отгоняют на водяной бане, применяя соответствующую пришлифованную насадку. Последние следы $SOCl_2$, а также и растворенные SO_2 и HCl удаляют путем последующего повторного эвакуирования газов из реакционной колбы при комнатной температуре. Полученный продукт очищают путем тщательного фракционирования на фракционировочной колонке (без доступа влаги из воздуха) до тех пор, пока не будет получена совершенно бесцветная средняя фракция, перегоняющаяся при 114°.

Синоним. Станнихлорид.

Свойства. Бесцветная, дымящая на воздухе жидкость; поглощает влагу с образованием различных гидратов и поэтому может сохраняться без изменения лишь в тщательно закрытых сосудах. Т. пл. —30,2°; т. кип. 114°. D^{20} 2,23. Растворяется в воде с сильным разогреванием; при этом имеет место сильный гидролиз с образованием оловянной кислоты, остающейся в коллоиднорастворенном состоянии. Смешивается с сероуглеродом во всех отношениях.

Литература. I. D a n n e e l H., Angew. Chem., 39, 1553 (1926); L o r e n z R., Z. anorg. Chem., 10, 44 (1895). II. H e c h t H., Z. anorg. Chem., 254, 37 (1947).

ГЕКСАХЛОРОЛОВЯННАЯ КИСЛОТА

$H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$

$$SnCl_4 + 2HCl + 6H_2O = H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$$
$$260{,}53 \quad 72{,}94 \quad 108{,}12 \quad 441{,}58$$

В круглодонную широкогорлую колбу из иенского стекла к 100 *г* чистого $SnCl_4$ (см. описание синтеза предыдущего препарата) прибавляют необходимое для проведения реакции количество воды в виде 66,1 *г* концентрированной соляной кислоты (D 1,19). При этом наступает сильное разогревание и выделение газообразного хлористого водорода. Когда реакция замедлится, колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями; через одно проходит газоподводящая трубка, доходящая до дна, через другое—газоотводная трубка. После этого через колбу пропускают при комнатной температуре чистый сухой хлористый водород (см. стр. 151). Поглощение газа облегчают легким взбалтыванием содержимого колбы. После насыщения (привес около 8 *г*) подачу газа прекращают и реакционную смесь охлаждают, погружая колбу в холодную воду. Через короткое время начинают выпадать кристаллы, и скоро все содержимое колбы затвердевает с образованием слоистой бесцветной массы. При применении чистых исходных материалов продукт получается очень чистым. Путем повторного расплавления, выдерживания до частичного затвердевания и выливания незастывшей части он может быть разделен на фракции различной степени чистоты. Выход почти количественный.

$H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$ сохраняется без разложения в запаянных ампулах.

Синоним. Оловохлористоводородная кислота.

Свойства. Бесцветные кристаллы в виде листочков; очень сильно расплываются на влажном воздухе с одновременным выделением HCl и образованием $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Т. пл. 19,2°; при несколько более сильном нагревании выделяется HCl. D^{27-28} 1,925.

Литература. S e u b e r t K., Ber. dtsch. chem. Ges., 20, 793 (1887).

ГЕКСАХЛОРОСТАННАТ АММОНИЯ; ГЕКСАХЛОРОСТАННАТ КАЛИЯ

$(NH_4)_2SnCl_6$; K_2SnCl_6

$$SnCl_4 + 2NH_4Cl = (NH_4)_2SnCl_6$$
$$260{,}53 \quad 107{,}00 \quad 367{,}52$$
$$SnCl_4 + 2KCl = K_2SnCl_6$$
$$260{,}53 \quad 149{,}12 \quad 409{,}64$$

Для получения хлороста́ннатов чистое безводное $SnCl_4$ (см. стр. 348) растворяют в почти равном по весу количестве воды и добавляют избыток 50%-ного насыщенного раствора M^ICl (М—металл). При охлаждении выделяются белые кристаллы $M^I_2SnCl_6$. В некоторых случаях можно еще предварительно несколько упарить раствор. Для полноты осаждения кристаллов смесь оставляют на некоторое время на льду и затем отсасывают кристаллы на холоду. Их промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на глиняных тарелках в эксикаторе. В качестве исходного раствора можно пользоваться также концентрированным раствором $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, содержащим некоторое количество соляной кислоты.

Синоним. Техническое название $(NH_4)_2SnCl_6$ «пинксальц» (протравная соль) объясняется применением этой соли как протравы при крашении.

Свойства. Белые кристаллические вещества, устойчивые на воздухе. Обе соли хорошо растворимы в воде; из разбавленных растворов при кипячении выпадает $SnO_2 \cdot nH_2O$.

$(NH_4)_2SnCl_6$: D 2,39

K_2SnCl_6: D 2,71

Кристаллизуется по типу J 1_1 (K_2PtCl_6).

Литература. W a l t o n H. F., Inorganic Preparations, New York, 1948, p. 110; D i c k i n s o n R. C., J. Am. Chem. Soc., 44, 276 (1922); B o l l e y, Liebigs Ann., 39, 100 (1841).

ДВУБРОМИСТОЕ ОЛОВО (ДИБРОМИД ОЛОВА)

$SnBr_2$

Двубромистое олово получают путем растворения олова в концентрированной бромистоводородной кислоте, причем при упаривании сначала выпадают кристаллы $SnBr_2$, содержащие воду и бромистоводородную кислоту, которые при дальнейшем нагревании переходят в чистое $SnBr_2$.

В колбе порошкообразное олово (см. стр. 347) обливают концентрированной бромистоводородной кислотой и нагревают смесь на песчаной бане до тех пор, пока первоначально сильное выделение водорода не ослабнет. Затем жидкость сливают с нерастворившегося олова и упаривают ее в присутствии некоторого коли-

чества оловянной фольги (станниоля) на водяной бане до образования на поверхности пленки соли. При охлаждении выделяются желтые игольчатые кристаллы, которые быстро отсасывают на стеклянной пористой пластинке и в течение некоторого времени подсушивают с поверхности на глиняных тарелках в вакууме над серной кислотой. Затем их еще во влажном состоянии вносят в круглодонную колбу из иенского стекла и нагревают в токе чистого азота на голом огне сначала осторожно, а потом немного сильнее. При этом сначала улетучиваются вода и удерживаемая на поверхности бромистоводородная кислота; при дальнейшем повышении температуры снова выделяются значительные количества HBr в результате разложения образовавшегося промежуточного крадинения. Нагревание продолжают до прекращения выделения пузырьков газа и образования прозрачного расплава $SnBr_2$. После охлаждения в токе азота продукт можно подвергнуть еще дальнейшей очистке перегонкой в токе азота в кварцевой установке. Т. кип. 618° (при 760 *мм* рт. ст. в слабом токе азота).

Синонимы. Станнобромид, «бромюр олова».

Свойства. Мол. вес 278,53.

Светложелтое кристаллическое вещество, немного гигроскопичное и светочувствительное. Т. пл. 232°; т. кип. 618°; при нагревании на воздухе происходит частичное окисление с образованием соединений Sn (IV). D 4,92.

При взаимодействии с водой происходит гидролитическое расщепление; в пиридине растворяется без изменения.

Литература. Freyer F., Meyer V., Z. anorg. Chem., 2, 1 (1892); Wittig G., Hartmann H., Ber. dtsch. chem. Ges., 72, 1387 (1939); Kendall J., Crittenden E. D., Miller H. K., J. Am. Chem. Soc., 45, 963 (1923).

ЧЕТЫРЕХБРОМИСТОЕ ОЛОВО (ТЕТРАБРОМИД ОЛОВА)

$SnBr_4$

$$\underset{118,70}{Sn} + \underset{319,66}{4Br} = \underset{438,36}{SnBr_4}$$

Реакцию проводят в длинногорлой перегонной колбе с возможно ниже припаянной боковой отводной трубкой, соединенной с хлоркальциевой трубкой. В колбу вносят кусочки олова длиной в 2—3 *см* и закрывают ее резиновой пробкой с одним отверстием, через которое проходит капельная воронка с вытянутым в капилляр кончиком. Трубку воронки вводят в колбу на такую глубину, чтобы выходное отверстие ее находилось в нижней части горла колбы, а не в шарообразной ее части. Из этой воронки приливают по каплям осторожно чистый бром (см. стр. 148), причем мгновенно возникает интенсивная реакция, сопровождающаяся сильным разогреванием и в некоторых случаях даже воспламенением. Дальнейшее приливание брома должно быть отрегулировано таким образом, чтобы температура реакции всегда оставалась ниже 59° (температура кипения брома) и чтобы в боковую дестилляционную трубку не попадал бром или $SnBr_4$. Когда бо́льшая часть олова будет использована и на дне колбы соберется достаточное количество жидкости, капельную воронку заменяют термометром и дестилляционную трубку направляют прямо кверху. Для удаления избытка брома колбу нагревают в течение нескольких минут до кипения, причем $SnBr_4$ конденсируется и стекает обратно в колбу. После того как продукт почти обесцветится, его перегоняют (без доступа влаги воздуха) из колбы, которой сообщают обычный наклон, в присоединенный к трубке приемник. $SnBr_4$ затвердевает в приемнике с образованием белоснежной кристаллической массы; при этом происходит незначительное увеличение объема (осторожно! Тонкостенные приемники при этом разрываются). Для дальнейшей очистки продукт можно снова расплавить, выждать до частичного затвердевания и слить ту часть, которая дольше всего не затвердевает, или подвергнуть последующей фракционированной перегонке в установке со шлифами.

$SnBr_4$ сохраняется в течение продолжительного времени без изменений лишь в запаянных ампулах или хорошо закупоренных склянках с притертыми пробками.

Синоним. Станнибромид.

Свойства. Белое кристаллическое вещество; немного дымит на влажном воздухе; отличается гигроскопичностью. Т. пл. 33°; т. кип. 201°. В запаянной трубке легко возгоняется; устойчиво даже при сильном нагревании. D^{35} 3,35.

Растворимо в воде; при этом подвергается гидролитическому разложению; растворяется без изменения в трехбромистом мышьяке. Кристаллизуется в ромбической системе, пространственная группа D_{2h}.

Литература. Lorenz R., Z. anorg. Chem., 9, 365 (1895).

ДВУИОДИСТОЕ ОЛОВО (ДИИОДИД ОЛОВА)

SnJ_2

I.
$$\underset{118,70}{Sn} + \underset{255,84}{2HJ} = \underset{372,52}{SnJ_2} + \underset{2,02}{H_2}$$

Чистое олово обливают в колбе со шлифами концентрированной иодистоводородной кислотой, взятой в избытке. После присоединения

обратного холодильника смесь нагревают в течение продолжительного времени до кипения, пока весь металл не перейдет в раствор и не начнут выделяться красные кристаллы SnJ_2. Продукт, большие количества которого выпадают после охлаждения, отсасывают на стеклянной пористой пластинке и для очистки перекристаллизовывают из спирта. Под конец его высушивают в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. При особо строгих требованиях к качеству препарат можно подвергнуть дальнейшей очистке путем высоковакуумной перегонки в кварцевой установке.

II. $SnCl_2 + 2KJ = SnJ_2 + 2KCl$
($\cdot 2H_2O$)
225,65 332,02 372,52 149,12

Умеренно концентрированный водный раствор $SnCl_2$ быстро обрабатывают при перемешивании раствором KJ приблизительно такой же концентрации, содержащим половину количества KJ, необходимого для реакции. Если взять большее количество KJ, то наряду с красным SnJ_2 выпадает желтая двойная соль, которую потом трудно отделить. После отсасывания SnJ_2 из маточного раствора можно путем добавления половины стехиометрически необходимого количества KJ выделить дополнительное количество SnJ_2. Препарат вообще получается менее чистым, чем по методу I; относительно его очистки и высушивания см. выше.

Синонимы. Станниодид, «иодюр олова».

Свойства. Красное кристаллическое вещество. Т. пл. 320°; т. кип. 720°. D 5,28.

В воде немного растворимо (100 *г* раствора содержат при 19,8° 0,96 *г*, при 49,5° 1,72 *г*, при 97,3° 3,70 *г* SnJ_2); при нагревании растворимо также и в хлороформе, сероуглероде и бензоле. Кристаллизуется в ромбической системе.

Литература. I. Reinders W., de Lange S., Z. anorg. Chem., **79**, 230 (1913); Fischer W., Gewehr R., ibid., **242**, 188 (1939).
II. Köhnlein B., Liebigs Ann., 225, 171 (1884); Wagner G., Anorganisch-präparatives Praktikum, Wien, 1947, S. 85.

ЧЕТЫРЕХИОДИСТОЕ ОЛОВО (ТЕТРАИОДИД ОЛОВА)

SnJ_4

$Sn + 4J = SnJ_4$
118,70 507,64 626,34

В круглодонной колбе с притертой пробкой 1 вес. часть порошкообразного олова обливают 6 вес. частями чистейшего сероуглерода и добавляют постепенно 4 вес. части иода, открывая каждый раз на короткое время притертую пробку. При работе с бóльшими количествами необходимо при добавках охлаждать колбу льдом. Образовавшийся буро-красный раствор отсасывают затем без доступа влаги из воздуха от избытка олова и выпаривают досуха в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, с защитой от паров воды, находящихся в насосе. Остающееся красное SnJ_4 является «чистым для анализа».

Синоним. Станниодид.

Свойства. Оранжево-красные игольчатые кристаллы; чувствительны к влаге. Т. пл. 143,5°; т. кип. 340°; D 4,46.

Водой гидролитически расщепляется; без разложения растворимо в сероуглероде, хлороформе и иодистом метилене. Кристаллизуется по типу D 11.

Литература. Schneider R., Pogg. Ann., 127, 624; Hecht H., Präparative anorganische Chemie, Berlin, Göttingen—Heidelberg, 1951, S. 102.

ЗАКИСЬ ОЛОВА [ОКИСЬ ОЛОВА (II)]

SnO

Этот препарат получается из хлорида олова (II) через гидрат закиси олова, который при длительном нагревании в водном растворе дегидратируется до SnO.

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ («чистый для анализа») растворяют в возможно меньшем количестве горячей концентрированной соляной кислоты и приливают раствор углекислого натрия до тех пор, пока жидкость не приобретет щелочную реакцию по фенолфталеиновой бумажке (в данном случае нельзя пользоваться лакмусовой бумажкой, поскольку она синеет уже при очень небольшом избытке щелочи). Раствор соды необходимо приливать осторожно, по частям, иначе легко может произойти переброс пены. Выделившийся белый гидрат закиси олова нагревают затем в жидкости в течение 2—3 час. (жидкостью для нагревательной бани служит насыщенный раствор поваренной соли с т. кип. 110°). При этом происходит количественный переход в сине-черную с металлическим блеском SnO. Продукт очищают путем многократной промывки дистиллированной водой с декантацией и высушивают при 110°. Выход около 80%.

Чистая SnO должна растворяться в соляной кислоте с образованием прозрачного раствора в крайнем случае с очень слабой опалесценцией.

Синоним. Станнооксид.

Свойства. Мол. вес 134,70.

Сине-черное кристаллическое вещество с металлическим блеском. При нагревании на воздухе выше 220° окисляется с образованием SnO_2; в атмосфере инертного

газа приблизительно при 400° происходит распад на олово и Sn_3O_4. Расплавленная SnO устойчива. Т. затв. (и одновременно начало реакции диспропорционирования на олово и Sn_3O_4) лежит при 1040°. Выше 1000° SnO разъедает силикатсодержащие материалы с образованием силиката олова (II); сосуды из спекшегося корунда можно применять до 1600°; Т. кип. 1700° (вычисленная). *D* 6,32.

Нерастворима в воде; растворима в кислотах с образованием солей олова (II).

Кристаллизуется по типу *B* 10.

Литература. Fraenkel W., Snipischski K., Z. anorg. Chem., **125**, 235 (1922); Straumanis M., Strenk C., ibid., **213**, 301 (1933); Fink C. G., Mantell C. L., J. Phys. Chem., **32**, 103 (1928); Spandau H., Kohlmeyer E. J., Z. anorg. Chem., **254**, 65 (1947).

ОЛОВЯННЫЕ КИСЛОТЫ

$SnO_2 \cdot n\,H_2O$

α-ОЛОВЯННАЯ КИСЛОТА

I. ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ ГИДРОЛИЗА РАСТВОРА $Sn(SO_4)_2$

30 *г* чистейшего олова растворяют в 200 *мл* кипящей концентрированной серной кислоты (*D* 1,84) и раствор продолжают кипятить до тех пор, пока выделившаяся сера не подвергнется коагуляции и жидкость не станет прозрачной. После охлаждения раствор фильтруют на нуче со стеклянной пористой пластинкой. Фильтрат доливают концентрированной серной кислотой снова до объема 200 *мл*. Полученный таким образом раствор $Sn(SO_4)_2$ для гидролитического расщепления вливают быстро по каплям при энергичном перемешивании в 1 *л* дестиллированной воды, температура которой поддерживается внешним охлаждением на уровне 0—2°. Образуется слабо опалесцирующая жидкость, которую на следующий день разбавляют таким же образом 5 *л* дестиллированной воды с температурой 0°. При этом выделяется молочно-белая α-оловянная кислота. Сначала ей дают отстояться в течение короткого времени, а затем отмывают осадок путем многократной декантации (каждый раз со все большими количествами дестиллированной воды) от большей части удерживаемой серной кислоты до тех пор, пока сливаемая вода не окажется приблизительно нейтральной по лакмусу. После этого продукт смывают на мембранный фильтр и путем повторного взмучивания с водой и отсасывания осадок подвергают дальнейшему промыванию. Полное удаление адсорбированной серной кислоты (отрицательная реакция промывной воды с хлористым барием) достигается обыкновенно после четырехнедельной обработки. α-Оловянную кислоту можно высушить на воздухе при комнатной температуре и после этого растереть в порошок. Однако при этом она частично переходит в β-форму.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ ПРИВЕДЕНИЯ РАСТВОРА $M^I_2Sn(OH)_6$ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КИСЛОТОЙ

Раствор $Na_2Sn(OH)_6$ (см. раздел «Гидроксосоли», стр. 770) обрабатывают медленно при комнатной температуре при перемешивании разбавленной соляной кислотой до получения приблизительно нейтральной реакции. Выделившийся объемистый осадок α-оловянной кислоты подвергают дальнейшей обработке так, как указано в методе I, причем полное освобождение от примеси адсорбированных посторонних ионов, особенно от иона Na^+, представляет более значительные трудности, чем при синтезе препарата, полученного в отсутствие щелочи по методу I.

III. ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ ПРИВЕДЕНИЯ РАСТВОРА $SnCl_4$ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АММИАКОМ

К водному раствору $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, к которому для полного осветления приливают в случае необходимости несколько капель соляной кислоты, добавляют небольшой избыток аммиака. Студенистый белый осадок α-оловянной кислоты очищают далее по методу I, однако его очень трудно полностью очистить от адсорбированных посторонних ионов.

Свойства. Белый студенистый осадок или, после высушивания, белое стекловидное вещество, которое при старении подвергается все большей дегидратации и превращается в β-оловянную кислоту; при нагревании этот процесс ускоряется.

В свежеполученном влажном состоянии α-оловянная кислота растворима в серной, соляной и азотной кислотах и в растворе едкого натра с образованием соответствующих соединений олова (IV).

Рентгенографические исследования показали, что свежеприготовленная α-оловянная кислота аморфна; по мере ее старения появляются размытые дебаеграммы с линиями, соответствующими SnO_2.

Литература. I. Gutbier A., Hüttig G. F., Döbling H., Ber. dtsch. chem. Ges., 59, 1232 (1926); Mecklenburg W., Z. anorg. Chem., **74**, 207 (1912).
II. Posnjak E., J. Phys. Chem., **30**, 1073 (1926).
III. Weiser H. B., Milligan W. O., J. Phys. Chem., 36, 3030 (1932).

β-ОЛОВЯННАЯ КИСЛОТА

ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛОВА КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Чистое гранулированное олово обливают в фарфоровой чашке избытком концентрированной азотной кислоты (*D* 1,41) и нагревают в течение продолжительного времени на водяной бане с многократным добавлением свежей кислоты.

После охлаждения основную часть азотной кислоты сливают. Образовавшийся порошкообразный осадок β-оловянной кислоты многократно перемешивают с холодной дестиллированной водой и промывают на фильтре до отрицательной реакции промывной воды на дифениламин (около 25 раз). После этого продукт можно подвергнуть высушиванию на воздухе.

Свойства. Белый микрокристаллический порошок. По мере нагревания все более теряет воду и при прокаливании переходит в SnO_2.

В отличие от α-оловянной кислоты нерастворима в серной кислоте, концентрированной соляной кислоте, азотной кислоте и концентрированном растворе едкого натра.

Дебаеграмма такая же, как и для SnO_2.

Литература. Kleinschmidt A., Monatsh. Chem., 39, 149 (1918); Posnjak E., J. Phys. Chem., 30, 1073 (1926); Weiser H. B., Milligan W. O., ibid., 36, 3030 (1932).

ОРТОСТАННАТ НАТРИЯ

Na_4SnO_4

$$\underset{150,70}{SnO_2} + 2\underset{123,98}{Na_2O} = \underset{274,69}{Na_4SnO_4}$$

Необходимая для получения препарата окись натрия, а также и образующийся Na_4SnO_4 чувствительны к двуокиси углерода и влаге воздуха. Поэтому необходимо принимать меры предосторожности при подготовке исходных веществ, проведении реакции и обращении продуктом. Работа проводится в установке, полностью выполненной из стеклянных частей, в вакууме или в атмосфере инертного защитного газа. Подробности относительно соответствующей установки и обращения с ней, равно как и вообще относительно «анаэробной» препаративной техники, см. в указанной оригинальной литературе и на стр. 44 и сл.

Чистую SnO_2 высушивают при 500° в вакууме, измельчают и смешивают с необходимым количеством Na_2O в вакуумной мельнице, описанной на стр. 59. Когда порошок станет настолько тонким, что начнет прилипать к стенкам сосуда, размол прекращают и смесь переводят с соблюдением указанных выше мер предосторожности в лодочку из спекшейся магнезии. Последнюю помещают в серебряную защитную трубку, находящуюся в нагреваемой зоне стеклянной тугоплавкой трубки (внутренним диаметром 25 *мм*), и нагревают в вакууме в течение некоторого времени до температуры около 500°. При этом происходит полное превращение исходных продуктов в Na_4SnO_4. Твердый продукт реакции извлекают в атмосфере очищенного газа из трубки при помощи зубила и точно определяют путем анализа его состав, который несколько изменяется в зависимости от продолжительности нагревания. Белая соль немного окрашена иногда в слабозеленый или бурый цвет серебром, захваченным из защитной трубки. Однако количество этой примеси меньше предела чувствительности аналитического и рентгенографического методов определения.

Свойства. Белое кристаллическое гигроскопичное вещество. Реагирует бурно с водой, образуя мутноватый раствор, который становится прозрачным при добавлении щавелевой кислоты.

Литература. Zintl E., Morawietz W., Z. anorg. Chem., 236, 372 (1938).

СЕРНИСТОЕ ОЛОВО (СУЛЬФИД ОЛОВА)

SnS

(кристаллическое)

I. $$\underset{118,70}{Sn} + \underset{32,07}{S} = \underset{150,77}{SnS}$$

Получение этого препарата из элементов нельзя провести в одну стадию, так как при необходимой высокой температуре часть введенной серы испаряется раньше вступления ее в реакцию. По этой причине необходимо брать избыток серы и полученный на первой стадии продукт реакции повторно сплавлять с дополнительными количествами серы, до тех пор пока не будет достигнут состав, приблизительно соответствующий формуле SnS. Затем препарат очищают в токе водорода.

В закрытую с одной стороны фарфоровую трубку вносят несколько кусков серы и нагревают ее в печи приблизительно до 900°. В наполненную парами серы трубку порциями вносят смесь олова с двойным против теоретически требуемого количеством серы. Образуется отчасти зейгерованный плав, у которого верхний слой содержит кристаллы SnS в виде крупных листочков, а нижняя часть богаче оловом. После охлаждения продукт измельчают, смешивают его с таким же количеством серы, как и прежде, и снова вводят в нагретую трубку. Часто при этом образуется однородный плав состава, примерно соответствующего формуле SnS. В противном случае нагревание должно быть продолжено в зависимости от результатов анализа либо с добавкой, либо без добавки серы. Для очистки сырой продукт переносят в открытую с обеих сторон фарфоровую трубку и возгоняют его из лодочки в токе водорода при температуре яркокрасного каления. После удаления при сравнительно низкой температуре

содержащейся в продукте избыточной серы при более сильном нагревании испаряется чистое SnS, которое конденсируется поблизости от лодочки в виде прекрасных блестящих кристаллов.

II. $SnO_2 + 2KSCN = SnS + K_2S + 2CO + N_2$
150,70 194,38 150,77 110,27 56,02 28,02

В качестве исходного материала служит чистейший совершенно безводный KSCN, который может быть получен путем многократной перекристаллизации продажного препарата из кипящего 96%-ного этилового спирта и высушивания в вакууме при 100°. Около 10 частей этой соли сплавляют в фарфоровом тигле до начального посинения (температура около 450°) и постепенно вносят в расплав 1 часть чистой SnO_2. Реакция сопровождается сильным выделением газов, и перед каждой новой добавкой SnO_2 нужно выжидать, пока не образуется прозрачный легкоподвижный расплав. Температуру во время реакции не следует больше повышать, иначе образовавшийся SnS перейдет в K_2SnS_3. После внесения последней части SnO_2 нагревание продолжают еще в течение 15 мин. и затем постепенно дают расплаву охладиться. При обработке серого плава водой в остатке получается кристаллическое чистое для анализа сернистое олово.

Синоним. Станносульфид.

Свойства. Темная свинцово-серая кристаллическая масса с синеватым металлическим блеском; мягкая, легко растирается в порошок и марает бумагу. Т. пл. 882°. При затвердевании расплава в пределах 600—400° наблюдается заметное увеличение объема, а поэтому тонкостенные сосуды разрываются. Т. кип. около 1230° (в инертном газе); при сильном нагревании на воздухе SnS окисляется с образованием SnO_2. *D* 5,08.

В 100 *г* воды при 18° растворяются $1{,}36 \cdot 10^{-6}$ *г* SnS; SnS растворяется в концентрированной соляной кислоте и в желтом сульфиде аммония, вступая с ними в химическую реакцию.

Кристаллизуется по типу *B* 29.

Литература. I. Biltz W., Mecklenburg W., Z. anorg. Chem., **64**, 226 (1909); Ditte A., C. R., **96**, 1790 (1883).

II. Milbauer J., Z. anorg. Chem, **42**, 433 (1904).

ДВУСЕРНИСТОЕ ОЛОВО (ДИСУЛЬФИД ОЛОВА)

SnS_2

(кристаллическое)

$$Sn + 2S \xrightarrow{NH_4Cl} SnS_2$$
118,70 64,14 182,84

Необходимое для получения этого препарата олово вводят в реакцию в виде реакционноспособной амальгамы олова. Последнюю готовят путем слабого нагревания 6,5 частей ртути в фарфоровой чашке на песчаной бане (работать под тягой!) и постепенной добавки 14 частей оловянной стружки. По окончании реакции смеси дают охладиться и стеклянной палочкой разбивают амальгаму в момент затвердевания на сравнительно крупные зерна, которые должны быть затем подвергнуты дальнейшему измельчению. Все количество амальгамы хорошо перемешивают с 8 частями серного цвета и 6,8 частями тонкоизмельченного хлористого аммония и переносят в гессенский тигель, неплотно закрытый фарфоровой или глиняной крышкой. Реакционную массу умеренно (приблизительно до 400°) нагревают под сильной тягой или лучше под открытым небом (ртуть!) на песчаной бане в течение продолжительного времени, пока не прекратится выделение паров. Затем температуру быстро повышают до начала красного каления. Как только закончится выделение пара серы или бурая масса в отдельных местах начнет приобретать черный цвет, нагревание прерывают и медленно охлаждают массу без сильного притока воздуха. В зависимости от исходных количеств компонентов реакция продолжается около 3—4 час. После охлаждения тигель осторожно разбивают и отделяют поверхностный слой, состоящий из кристаллов наилучшей формы и отличающийся золотистым блеском. Под ним находится также SnS_2, однако в виде хуже образованных кристаллов. На дне часто остается небольшое количество чистой серы. При слишком большой загрузке на дне и на стенках может произойти разложение (почернение) вследствие перегрева из-за плохой теплопроводности продукта, в то время как внутренняя часть массы еще не успеет прореагировать полностью. Часть с наилучшими кристаллами очищают путем последующей возгонки на песчаной бане, причем SnS_2 получается в виде прекрасных просвечивающих чешуек с золотистым блеском. Выход около 50%.

SnS_2, известное под названием «сусального золота», находит применение в живописи, а в качестве «оловянной бронзы»—для бронзирования. Рецепты для получения препаратов более светлых или более красноватых тонов см. в указанной оригинальной литературе.

Синоним. Станнисульфид.

Свойства. Золотисто-желтые пластинчатые или чешуйчатые кристаллы с сильным блеском; мягки, как тальк; очень устойчивы на воздухе. При нагревании происходит обратимое углубление цвета через темно-красный в глубокий коричневый. При температуре примерно выше 600° распадается на SnS и серу. *D* 4,5.

Нерастворимо в воде и в минеральных кислотах; растворимо за счет химического взаимодействия в царской водке и в растворах сульфидов щелочных металлов и сульфида аммония. Кристаллизуется по типу *C* 6.

Литература. Obst W., Farbe u. Lack, 1927, 57; Hadert H., Chem Ztg., 50, 7 (1926); Lagutt J., Angew. Chem., 1897, 557.

МЕТАТИОСТАННАТ НАТРИЯ

$Na_2SnS_3 \cdot 8H_2O$

$$Na_4SnS_4 + SnS_2 = 2Na_2SnS_3$$
$$(\cdot 18H_2O) \qquad (\cdot 8H_2O)$$
663,31 182,84 810,10

50 *г* чистого $Na_4SnS_4 \cdot 18H_2O$ (см. описание следующего препарата) растворяют в 1,5 *л* дистиллированной воды и в кипящий раствор приливают из бюретки 1 *н.* соляную кислоту до тех пор, пока проба жидкости не будет изменять цвет бромкрезолового зеленого в желтый (pH 4—5). Для полноты отделения SnS_2 смесь продолжают слабо кипятить в продолжение 4 час. После охлаждения осадок очень тщательно промывают путем десятикратной декантации (что требует нескольких дней) и отсасывают на мембранном фильтре. Чистое SnS_2 высушивают при 120° и измельчают в тонкий порошок. Затем буроватый порошок вносят в кипящий раствор 50 *г* $Na_4SnS_4 \cdot 18H_2O$ в 100 *мл* дистиллированной воды, содержащей для защиты от окисления кислородом воздуха несколько зерен олова. Нагревание продолжают до тех пор, пока реакция не дойдет до конца с одновременным растворением SnS_2. После этого раствор упаривают; концентрированный раствор оставляют над хлористым кальцием в кристаллизаторе. Выделившуюся бесцветную соль отсасывают от маточного раствора, промывают небольшим количеством ледяной воды и очищают путем двукратной перекристаллизации из воды. Выход 37 *г* $Na_2SnS_3 \cdot 8H_2O$ («чистого для анализа»).

Свойства. Мол. вес 405,02.

Бесцветные призматические кристаллы, отдающие в вакууме над фосфорным ангидридом или при нагревании до 200—250° кристаллизационную воду. Легко растворим в воде; 100 *г* раствора содержат при 16° 38,1 *г* $Na_2SnS_3 \cdot 8H_2O$.

Литература. Jelley E. E., J. Chem. Soc. (London), 1933, 1580.

ОРТОТИОСТАННАТ НАТРИЯ

$Na_4SnS_4 \cdot 18H_2O$

$$Na_2Sn(OH)_6 + 4Na_2S = Na_4SnS_4 + 6NaOH$$
$$(\cdot 9H_2O) \qquad (\cdot 18H_2O)$$
266,75 960,96 663,31

Для получения этого препарата 100 *г* технического $Na_2Sn(OH)_6$ (приблизительно 80%-ного) и 250 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ растворяют в 700 *мл* кипящей дистиллированной воды. Раствор, окрашенный примесями из станната в зеленовато-черный цвет, нагревают в течение 3 час. при температуре 90—100°, затем к нему добавляют 40 *г* тонкоизмельченной окиси магния и продолжают нагревание в течение 2—3 час. Осажденные таким образом примеси отсасывают, и светложелтый фильтрат упаривают на водяной бане приблизительно до 300 *мл*. При стоянии выделяется бесцветный $Na_4SnS_4 \cdot 18H_2O$. Соль отфильтровывают на фильтре со стеклянной пористой пластинкой, промывают небольшим количеством ледяной воды и очищают путем двукратной перекристаллизации из воды. После непродолжительного высушивания на глиняной тарелке на воздухе продукт реакции по анализу имеет состав, соответствующий теоретическому; при более длительном высушивании часть кристаллизационной воды выделяется. Выход $Na_4SnS_4 \cdot 18H_2O$ 80 *г*.

Свойства. Бесцветное кристаллическое вещество; при длительном стоянии на воздухе или в вакууме над фосфорным ангидридом, а также при нагревании до 200—270° теряет часть кристаллизационной воды; последние 2 моля выделяются лишь при сильном прокаливании с одновременным разложением соли на SnS и Na_2S_x. Легко растворим в воде (при 18° 57,1 *г* в 100 *г* раствора). Кристаллизуется в моноклинной системе.

Литература. Jelley E. E., J. Chem. Soc. (London), 1933, 1580.

ДИСУЛЬФАТ ОЛОВА [СУЛЬФАТ ОЛОВА (IV)]

$Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Этот препарат получают из α-оловянной и серной кислот. Свежеосажденную α-оловянную кислоту (см. стр. 352) растворяют в избытке горячей разбавленной серной кислоты и бесцветный раствор упаривают. При этом выделяются белые кристаллы $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, которые с повышением концентрации кислоты приобретают вид игл, табличек или призм. После охлаждения соль отсасывают на нуче со стеклянной пористой пластинкой и оставляют на некоторое время для освобождения ее от удерживаемого маточного раствора на глиняных тарелках в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Из-за сильной гигроскопичности чистый продукт следует сохранять в запаянных ампулах.

Синоним. Станнисульфат.

Свойства. Мол. вес 346,85. Бесцветное кристаллическое очень гигроскопичное вещество. При действии воды гидролитически разлагается с выделением α-оло-

вянной кислоты. Легко растворим в разбавленной серной кислоте.

Литература. Ditte A., C. R., 104, 172 (1887).

ТЕТРАМЕТИЛОЛОВО

$Sn(CH_3)_4$

Синтез проводят лучше всего и с наилучшим выходом путем введения $SnCl_4$ в реакцию с раствором CH_3MgBr по Гриньяру:

$$\underset{97,28}{4Mg} + \underset{379,80}{4CH_3Br} \xrightarrow{\text{Эфир}} 4CH_3MgBr,$$

$$4CH_3MgBr + \underset{260,53}{SnCl_4} \xrightarrow{\text{Эфир}} \underset{178,82}{Sn(CH_3)_4} + 4Mg(Cl, Br)_2$$

Для получения раствора CH_3MgBr применяют литровую двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и газоподводящей трубкой, доходящей до дна. Конец холодильника защищен хлоркальциевой трубкой от влаги воздуха. В колбу вносят 24,5 *г* магниевых стружек (около 1 *г-атома*) и 500 *мл* тщательно высушенного эфира. Затем для возбуждения реакции добавляют еще около 1 *г* «активированных» магниевых стружек, которые приготовляют следующим образом. В сухой пробирке осторожно нагревают на голом пламени около 1 *г* магниевых стружек с 0,5 *г* иода, пока бóльшая часть иода не возгонится и не осядет на холодных частях пробирки. Стружки, покрытые коричневатым слоем, после охлаждения в эксикаторе тотчас же вносят в реакционную колбу. Затем в жидкость через газоподводящую трубку медленно пропускают из стального баллона или из охлажденной запасной склянки чистый CH_3Br. Если реакция с образованием CH_3MgBr через три минуты еще не начнется (что может быть установлено по сохранению окраски иода), то уменьшают скорость подачи CH_3Br и осторожно нагревают колбу в подставленной под нее водяной бане до 60—70°. При этом следует иметь наготове второй сосуд с ледяной водой, чтобы была возможность немедленного сильного охлаждения в том случае, если возникнет слишком бурная реакция. После наступления реакции введение CH_3Br регулируют таким образом, чтобы эфир находился в состоянии слабого кипения. Для полного растворения магния, которое совершенно необходимо для дальнейшей переработки продукта реакции, берут 120 *г* CH_3Br (около 1,25 *моля*), хотя при слишком быстром пропускании может потребоваться значительно большее количество (в этом случае значительная часть будет уходить через холодильник, не вступая в реакцию). При необходимости последние остатки магния вводят в реакцию, приливая через обратный холодильник около 5 *г* CH_3J.

По окончании пропускания CH_3Br реакционную смесь кипятят еще в течение получаса на водяной бане с обратным холодильником и оставляют до дальнейшей работы при комнатной температуре в сосуде, защищенном хлоркальциевой трубкой от атмосферной влаги.

Дальнейшую реакцию с $SnCl_4$ проводят в вытяжном шкафу в однолитровой трехгорлой колбе со шлифами, снабженной обратным холодильником, мешалкой с уплотненной осью и капельной воронкой. Холодильник и капельная воронка защищены хлоркальциевыми трубками. Ввиду того что добавка $SnCl_4$ к эфирному раствору CH_3MgBr в обычных условиях для таких синтезов приводит к слишком бурной реакции, так как само четыреххлористое олово вступает с эфиром во взаимодействие с сильным выделением тепла и образованием кристаллического эфирата, то лучше этот эфират приготовить сначала отдельно и затем к нему приливать раствор Гриньяра, т. е. изменить обычный порядок на обратный.

В реакционную колбу наливают 200 *мл* абсолютного эфира и при охлаждении ледяной водой и энергичном перемешивании добавляют по каплям 45 *г* безводного $SnCl_4$ (см. стр. 348). После этого капельную воронку заменяют другой, чистой, и через последнюю при комнатной температуре и сильном перемешивании мешалкой приливают на протяжении 45 мин. эфирный раствор CH_3MgBr. Для завершения реакции смесь кипятят в течение двух дней два раза по 10 час. на водяной бане с обратным холодильником и проверяют, исчез ли ощущавшийся сначала отвратительный запах (от оловометилгалогенидов). Если запах еще сохранился, необходимо продолжать нагревание.

Затем реакционную смесь при охлаждении ледяной водой осторожно разлагают дестиллированной водой из капельной воронки, пока первоначальное сильное вскипание не ослабнет. Затем к смеси приливают столько 10%-ной соляной кислоты, чтобы выпадающая соль магния полностью перешла в раствор и образовалось два слоя (иногда для этого надо дать смеси постоять некоторое время!). Эфирный слой отделяют в делительной воронке и для очистки промывают небольшим количеством воды, а затем 5%-ным раствором фтористого калия. При этом из возможных остаточных

оловометилгалогенидов образуются соответствующие нерастворимые фтористые соединения, которые можно отфильтровать. После высушивания эфирного раствора над хлористым кальцием в течение нескольких часов, медленно отгоняют на водяной бане, применяя соответствующую колонку, главную часть растворителя, а остаток фракционируют в такой же установке при нормальном давлении. Точка кипения чистого вещества 76°. Выход приблизительно 90% теоретического, считая на взятый $SnCl_4$.

Свойства. Прозрачная, как вода, легкоподвижная жидкость приятного сладковато-эфирного запаха с высокой преломляющей способностью. Ядовито. Устойчиво к действию воздуха и влаги.

Т. кип. 76°. D_4^{25} 1,291.

В воде нерастворимо; с эфиром, абсолютным спиртом и другими органическими растворителями смешивается во всех отношениях.

Литература. Ossenbrink F., дипломная работа, Köln, 1952; Krause E., v. Grosse A., Die Chemie der metall-organischen Verbindungen, Berlin, 1937, S. 314 ff.

ТЕТРАЭТИЛОЛОВО

$Sn(C_2H_5)_4$

$$4C_2H_5Br + 4Mg = 4C_2H_5MgBr$$
$$435,92 \quad 97,28$$
$$4C_2H_5MgBr + SnCl_4 = Sn(C_2H_5)_4 + 4Mg(Cl, Br)_2$$
$$260,53 \quad 234,84$$

Получение $Sn(C_2H_5)_4$ осуществляют аналогично получению $Sn(CH_3)_4$. Поэтому в отношении подробностей проведения синтеза отсылаем читателя к обстоятельному описанию метода получения предыдущего препарата. Отдельные отклонения будут ниже специально указаны.

Для приготовления раствора C_2H_5MgBr пользуются той же двухгорлой колбой, однако с той разницей, что во второе отверстие вместо газоподводящей трубки вводят капельную воронку для приливания C_2H_5Br. Для реакции с 24,5 *г* магниевых стружек необходимо затратить около 136 *г* C_2H_5Br.

Раствор C_2H_5MgBr в абсолютном эфире осторожно по каплям обрабатывают под тягой в установке, применяемой для последующей обработки (см. выше) с 45 *г* безводного $SnCl_4$ (см. стр. 348). Во время реакции реакционную колбу охлаждают проточной водой; при больших количествах исходных веществ и в этом случае следует сначала отдельно синтезировать эфират $SnCl_4$ и затем к нему по каплям добавлять раствор Гриньяра. По окончании смешения компонентов реакции смесь кипятят в течение часа с обратным холодильником и полностью отгоняют эфир на водяной бане. Остаток нагревают еще в течение получаса в кипящей водяной бане и после охлаждения к нему снова добавляют отогнанный эфир. Затем присоединяют обратный холодильник и осторожно приливают из капельной воронки воду и 5%-ную соляную кислоту до тех пор, пока не произойдет четкое разделение слоев. Эфирный раствор перерабатывают дальше так, как это описано для $Sn(CH_3)_4$, причем конечную перегонку сильно обогащенного продукта в связи с его высокой точкой кипения целесообразнее производить в вакууме, создаваемом водоструйным насосом. Т. кип. 78° (для чистого вещества при 13 *мм* рт. ст.). Выход приблизительно 75%.

Свойства. Бесцветная подвижная жидкость приятного сладковато-эфирного запаха, с высокой преломляющей способностью. Ядовито. Устойчиво к действию воздуха и влаги, легко воспламеняется.

Т. пл. −112°; т. кип. 175°. D_4^{25} 1,192.

Нерастворимо в воде; смешивается с эфиром, абсолютным спиртом и другими органическими растворителями во всех отношениях.

Литература. Krause E., v. Grosse A., Die Chemie der metall-organischen Verbindungen, Berlin, 1937, S. 314 ff; Ossenbrink F., дипломная работа, Köln, 1952.

ТЕТРААЦЕТАТ ОЛОВА

$Sn(CH_3COO)_4$

$$SnJ_4 + 4TlCH_3COO = Sn(CH_3COO)_4 + 4TlJ$$
$$626,34 \quad 1053,72 \quad 354,89 \quad 1325,20$$

Реакция $TlCH_3COO$ с SnJ_4 осуществляется без доступа влаги в колбе со шлифами емкостью 150 *мл*, снабженной трехгорлой насадкой, в которую вставлены механическая мешалка, прямая трубка для наполнения колбы и обратный холодильник, защищенный хлоркальциевой трубкой. В колбу вводят суспензию из 16,8 *г* $TlCH_3COO$ в 100 *мл* чистого уксусного ангидрида и добавляют при длительном сильном перемешивании по частям 10 *г* SnJ_4. При этом пробку наполнительной трубки для введения соответствующей порции реактива открывают лишь на короткое время. Реакция протекает мгновенно с выделением труднорастворимого желтого TlJ. По окончании введения SnJ_4 продолжают еще в течение 1,5 час. интенсивно перемешивать смесь при 80° и еще полчаса при комнатной температуре; затем быстро отсасывают TlJ без доступа влаги. Фильтрат упаривают при умеренном нагревании в вакууме при 20 *мм* рт. ст. (не

допускать влаги!) приблизительно до 50 *мл*. По охлаждении выделяются белые иглы $Sn(CH_3COO)_4$, которые отфильтровывают без доступа влаги, промывают абсолютным эфиром и, наконец, высушивают в вакууме. Последующим упариванием окрашенного в желто-оранжевый цвет маточного раствора можно получить еще дополнительное количество соли, окрашенной в светложелтый цвет, которая при необходимости может быть еще лучше очищена перекристаллизацией из уксусного ангидрида. Выход практически количественный.

Свойства. Белое кристаллическое вещество, очень чувствительное к действию влаги.

Т. пл. 253°.

Вода вызывает гидролиз с образованием оловянной и уксусной кислот; хорошо растворим в бензоле и ацетоне; умеренно растворим в четыреххлористом углероде.

Литература. Schmidt H., Blohm Ch., Jander G., Angew. Chem., A59, 233 (1947).

СВИНЕЦ

Pb

СВИНЕЦ НАИВЫСШЕЙ ЧИСТОТЫ

Имеющийся в продаже электролитический свинец (приблизительно 99,995%-ный) достаточно чист для большинства научных исследований. Однако в зависимости от метода получения он содержит еще переменные, хотя и весьма незначительные количества меди, висмута, железа, цинка, кадмия, мышьяка, сурьмы, олова, селена, теллура и благородных металлов—всего около $50 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ *г* примесей на 1 *г* свинца. Дальнейшее заметное повышение степени чистоты путем повторного электролитического рафинирования невозможно. Поэтому для особых исследований, при которых к чистоте металла предъявляются наивысшие требования, очистка должна быть проведена принципиально другим путем, а именно следующим.

10 *кг* $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ («чистого для анализа») растворяют в 5 *кг* ледяной уксусной кислоты («чистой для анализа»), смешанной с 500 *г* уксусного ангидрида («чистого для анализа») при слабом нагревании. После охлаждения до комнатной температуры быстро и равномерно добавляют к жидкости при помешивании 100 *г* тиоуксусной кислоты (чистой). Затем смесь нагревают на водяной бане до прекращения коагуляции PbS. После отстаивания смесь отсасывают на нуче со стеклянной пористой пластинкой и фильтрат разбавляют таким количеством дважды дистиллированной воды, чтобы большая часть $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ снова выпала в осадок. Кристаллическую кашицу отфильтровывают на нуче и снова один или два раза обрабатывают таким же методом. Затем очищенную соль высушивают и по частям нагревают в открытых фарфоровых тиглях; при этом образуются металлический свинец и небольшое количество окисла. Во время нагревания необходимо следить за тем, чтобы образовавшаяся PbO не расплавилась; в противном случае на стенках тигля образуется шлак силиката свинца, вследствие чего в расплавленный свинец может попасть кремниевая кислота, а иногда и благородные металлы. Жидкий королек металла сливают после окончания разложения в фарфоровые сосуды подходящей формы с принятием особых мер предосторожности против попадания туда пленок окислов.

Все сосуды и приборы, требующиеся для очистки свинца, необходимо заранее тщательно промыть смесью брома с азотной кислотой и дважды дистиллированной водой. Вместо тиоуксусной кислоты для осаждения можно с равным успехом применить и раствор 100 *г* тиомочевины наивысшей чистоты в горячем абсолютном спирте.

Свинец, полученный после многократного применения описанного метода очистки, практически свободен от селена и теллура, а также от всех элементов, сульфиды которых имеют меньшее произведение растворимости, чем для PbS.

Далее отделяются также все коллоидальные примеси (например, золото), содержащиеся в $Pb(CH_3COO)_4 \cdot 3H_2O$. Содержание благородных металлов, например после трехкратной очистки, измеряется количествами 10^{-12} *г* золота и 10^{-10} *г* серебра на 1 *г* свинца. Свинец наивысшей чистоты весьма мягок и режется ножом; в расплаве он устойчив против окисления кислородом воздуха в течение более продолжительного времени, чем продажные очень чистые сорта электролитического свинца.

Для испытания на содержание примесей до количества порядка 10^{-5}*г* на 1 *г* свинца можно применить спектрально-аналитический метод. Для обнаружения меньших количеств примесей Рассель рекомендует колориметрические методы; см. также метод анализа Хемингуэя.

Литература. Van Arkel A. E., Reine Metalle, Berlin, 1939, S. 503; Haber F., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **147**, 156 (1925); Russell R. S., Proc. Aus. J. M.M. (N. S.), **87**, 167 (1932); 95, Appendix I, 152 (1934); Hemingway, ibid., **47**, 245 (1922); Brit. Eng. Stand. Assoc., Stand. Spec., **1928**, № 334; Am. Soc. Test. Mat., Standards iss. triennelly, **1930**, p.789.

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ СВИНЕЦ (ТЕТРАХЛОРИД СВИНЦА)

$PbCl_4$

$$\underset{456,03}{(NH_4)_2PbCl_6} + \underset{98,09}{H_2SO_4} = \underset{349,04}{PbCl_4} + \underset{132,15}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{72,94}{2HCl}$$

Для получения четыреххлористого свинца $(NH_4)_2PbCl_6$ (см. описание синтеза следующего препарата) медленно при помешивании и охлаждении льдом вносят в приблизительно сорокакратное количество чистой концентрированной H_2SO_4 (D 1,84). Реакция сопровождается сильным самопроизвольным охлаждением реакционной смеси, выделением HCl и помутнением кислоты за счет выделения $(NH_4)_2SO_4$. Через короткое время на поверхности собираются желтые капли $PbCl_4$, которые постепенно падают на дно и сливаются, образуя тяжелую маслянистую жидкость. По окончании внесения $(NH_4)_2PbCl_6$ главную массу кислоты декантируют и желтый слой спускают из делительной воронки в подставленный стакан со свежеохлажденной льдом концентрированной серной кислотой. Смесь хорошо встряхивают, еще раз подобным же образом отделяют слой $PbCl_4$ и повторяют встряхивание (каждый раз со свежими количествами концентрированной серной кислоты) до тех пор, пока весь $(NH_4)_2SO_4$ не будет отмыт, т. е. пока кислота не станет совершенно прозрачной. Ввиду того что чистое вещество на воздухе особенно при несколько повышенной температуре очень легко подвержено разложению, его лучше всего сохранять под слоем чистой концентрированной серной кислоты в закрытой склянке из коричневого стекла при 0°. Получение больших количеств затруднительно и не совсем безопасно, так как иногда может произойти взрывоподобный распад $PbCl_4$ на $PbCl_2$ и хлор.

Синоним. Плюмбихлорид.

Свойства. Прозрачная желтая сильно преломляющая жидкость; на влажном воздухе дымит. Неустойчив, разлагается с выделением хлора и образованием двухлористого свинца (помутнение); в течение некоторого времени устойчив в темноте под слоем концентрированной серной кислоты.

Т. пл. —15°. Нагревание ускоряет разложение и иногда приводит к взрывоподобному разложению. D^{0} 3,18.

При действии воды подвергается гидролизу с выделением двуокиси свинца, растворим в безводном хлороформе и четыреххлористом углероде, а также в концентрированной соляной кислоте.

Литература. Friedrich H., Monatsh. Chem., 14, 505 (1893); Ber. dtsch. chem. Ges., 26, 1434 (1893).

ГЕКСАХЛОРОПЛЮМБАТ АММОНИЯ

$(NH_4)_2PbCl_6$

I.
$$\underset{278,12}{PbCl_2} + \underset{70,91}{Cl_2} + 2HCl = H_2PbCl_6$$
$$H_2PbCl_6 + \underset{107,00}{2NH_4Cl} = \underset{456,03}{(NH_4)_2PbCl_6} + 2HCl$$

В большой фарфоровой ступке растирают 30 *г* чистого $PbCl_2$ с 60 *мл* концентрированной соляной кислоты (D 1,19) и выливают образовавшуюся суспензию в однолитровую плоскодонную колбу. Оставшийся в ступке крупнозернистый порошок обрабатывают этим способом неоднократно, применяя каждый раз такое же количество кислоты, как и первый раз, до тех пор, пока весь $PbCl_2$ не окажется тонкосуспендированным в общем количестве (600 *мл*) концентрированной соляной кислоты. В суспензию пропускают при внешнем охлаждении льдом не очень сильный ток чистого хлора (см. стр. 147), способствуя поглощению газа частым взбалтыванием содержимого колбы. Вскоре жидкость окрашивается в желтый цвет, и в течение 1—2 час. $PbCl_2$ переходит в раствор с образованием H_2PbCl_6. После того как основная масса растворена остатки $PbCl_2$ иногда реагируют очень медленно. В этом случае можно либо ускорить окисление путем новой добавки некоторого количества концентрированной соляной кислоты и последующего дополнительного пропускания хлора, либо помириться с меньшим выходом и профильтровать раствор на нуче со стеклянной пористой пластинкой.

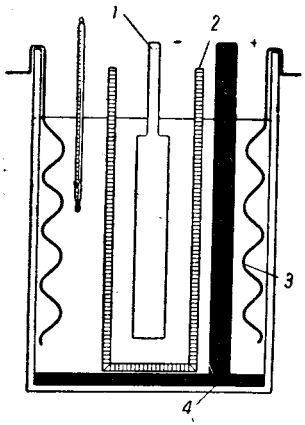
Для дальнейшей обработки прозрачный холодный, как лед, раствор H_2PbCl_6 смешивают с раствором 12 *г* NH_4Cl в 120 *мл* воды, также охлажденным льдом, и оставляют смесь на несколько часов стоять на льду (при применении более концентрированных растворов NH_4Cl продукт реакции часто бывает загрязнен твердым NH_4Cl). Выпадает тонкий желтый порошок $(NH_4)_2PbCl_6$, который после окончания кристаллизации быстро отсасывают на охлажденном льдом нуче. Его промывают ледяным абсолютным спиртом и эфиром до тех пор, пока фильтрат не будет свободен от соляной кислоты и хлора, после чего высушивают на глиняных тарелках в эксикаторе. Выход около 35 *г*.

II. ВВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННОГО РАСТВОРА H_2PbCl_6 В РЕАКЦИЮ С NH_4Cl.

Электрохимическое получение раствора H_2PbCl_6 основано на электролизе соляной кислоты между свинцовым катодом и двумя

анодами (одного—растворимого свинцового анода, который дает ионы Pb^{2+}, и одного—инертного угольного анода, на котором протекает дальнейшее окисление этих ионов до Pb^{4+}).

В середину аккумуляторного сосуда (рис. 208) помещают ячейку из необожженной глины в качестве катодного отделения. В этой ячейке находится свинцовая пластинка (длиной 7 *см* и шириной 3,5 *см*), переходящая наверху в узкую полоску для подводки тока, служащую также для крепления. Дно сосуда покрыто пластинкой из графита Ачесона (12,5 × × 7,5=94 *см*²), которая служит в качестве инертного анода и в одном углу снабжена ввинчивающимся угольным стержнем (1,5 *см* диаметром). Этот стержень в той его части, которая погружена в электролит, вставлен в несколько более широкую стеклянную трубку. По обе стороны от глиняной ячейки укрепляют в качестве растворимых анодов две гофрированные свинцовые пластинки (каждая длиной 27 *см*, шириной 5 *см*), верхние концы которых отогнуты вниз через край сосуда. Все свинцовые электроды перед началом опыта хорошо очищают проволочной щеткой. Подводка тока к анодам разветвляется к угольному стержню и к обоим свинцовым анодам. Поскольку в каждом из параллельно включенных отдельных контуров сила тока в течение процесса должна регулироваться независимо от другого, в каждый контур должны быть включены отдельные сопротивления и амперметры. В анодное отделение вливают 1200 *мл* соляной кислоты (*D* 1,18), а в катодное 225 *мл* соляной кислоты (*D* 1,10). Имея в виду, что температура анолита в продолжение опыта не должна превышать 10°, весь сосуд снаружи подвергают интенсивному охлаждению ледяной водой. Электролиз проводят с применением источника напряжения 12—14 *в* при токе 2 *а* в каждой из обеих цепей, так что плотность тока на свинцовых анодах составляет около 0,005 *а*/*см*², а на угольном аноде 0,03 *а*/*см*². Продолжительность опыта должна быть выбрана таким образом, чтобы на 1 *л* анодной жидкости подводилось 20—25 *а-час*. Выход по току для синтеза H_2PbCl_6 в этих условиях будет составлять 70—80%. При слишком продолжительном электролизе выход по току сильно понижается, так как в этом случае в переносе тока принимает все большее участие H_2PbCl_6 с выделением хлора на аноде. Кроме того, происходят нарушения процесса вследствие отрыва частиц сильно разъеденных свинцовых анодов. Ток выключают и оранжево-желтую анодную жидкость сливают в стакан.



Р и с. 208. Электрохимическое получение гексахлорсвинцовой (IV) кислоты.

1—свинцовый катод; *2*—глиняная ячейка; *3*—свинцовый анод; *4*—угольный анод.

Осаждение раствора H_2PbCl_6 избытком 10%-ного раствора NH_4Cl и последующую обработку осадка при фильтровании и высушивании осуществляют так, как было указано в методе I. Выход чистого $(NH_4)_2PbCl_6$ около 65 *г*.

$(NH_4)_2PbCl_6$ служит исходным веществом для получения $PbCl_4$.

Синонимы. Хлорид аммония-свинца (IV). Плюмбихлорид аммония.

Свойства. Лимонно-желтый кристаллический порошок, устойчивый на воздухе. Окрашивается во время нагревания при 70—80° в оранжево-желтый цвет и распадается выше 130° на хлор, хлористый аммоний и хлористый свинец.

В воде подвергается гидролитическому разложению с выделением двуокиси свинца; растворяется без изменения в 20%-ной соляной кислоте. Кристаллизуется по типу $J1_1$.

Литература. I. Friedrich H., Monatsh. Chem., **14**, 505 (1893); Ber. dtsch. chem. Ges., **26**, 1434 (1893); Hecht H., Präparative Anorganische Chemie, Berlin, 1951, S. 151.

II. Elbs K., Nübling R., Z. Elektrochem., **9**, 776 (1903); Müller E., Elektrochemisches Praktikum, 7 Aufl., Dresden—Leipzig, 1947, S. 225.

ГЕКСАХЛОРОПЛЮМБАТ КАЛИЯ

K_2PbCl_6

$$\underset{278,12}{PbCl_2} + Cl_2 + 2HCl = H_2PbCl_6$$

$$H_2PbCl_6 + \underset{149,12}{2KCl} = \underset{498,15}{K_2PbCl_6} + 2HCl$$

Сначала готовят раствор H_2PbCl_6, для чего пропускают хлор в суспензию 30 *г* $PbCl_2$ в 600 *мл* концентрированной соляной кислоты [о получении его см. в описании синтеза $(NH_4)_2PbCl_6$, стр. 359] при комнатной температуре. После насыщения хлором раствор декантируют с непрореагировавшего $PbCl_2$ и быстро охлаждают его льдом. К 500 *мл* ледяного прозрачного раствора H_2PbCl_6 добавляют затем также охлажденный до 0° раствор 15 *г* KCl

в 200 *мл* воды и пропускают в охлаждаемую льдом смесь чистейший газообразный HCl (см. по этому поводу также описание метода получения гексахлоротитаната аммония в разделе «Титан», стр. 553). Через небольшой промежуток времени начинается выделение лимонно-желтого K_2PbCl_6, которое доводят до конца путем дальнейшего пропускания HCl до насыщения при 0°. Как только выпадение осадка закончится, мелкокристаллическую соль отсасывают на охлажденном льдом нуче со стеклянной пористой пластинкой, промывают ее небольшим количеством холодной концентрированной соляной кислоты и высушивают, отжимая на глиняной тарелке на воздухе.

Для достижения успеха при получении этого препарата существенно важно работать с раствором H_2PbCl_6 непосредственно после его получения, в противном случае в результате небольшого разложения образуется некоторое количество $PbCl_2$, в присутствии которого вместо желтой соли, кристаллизующейся в кубической системе, будет выпадать оранжево-коричневый моноклинный продукт неизвестного состава.

Синонимы. Хлорид калия-свинца (IV), плюмбихлорид калия.

Свойства. Лимонно-желтый кристаллический порошок, который на воздухе не изменяется в течение нескольких дней; однако после более продолжительного срока он постепенно выветривается и желтая окраска его бледнеет (начинающийся гидролиз). При высоких температурах разлагается с выделением хлора. Вода вызывает гидролиз его с выделением двуокиси свинца. В 20%-ной соляной кислоте растворяется без разложения.

Кристаллизуется по типу $J1_1$.

Литература. Wells H. L., Z. anorg. Chem., 4, 335 (1893); Elbs K., Nübling R., Z. Elektrochem., 9, 776 (1903); Gutbier A., Wissmüller M., J. prakt. Chem., 90, 491 (1914); Engel G., Z. Kristallogr., 90, 341 (1935); Leibiger H., дипломная работа, Freiburg i. B., 1951.

ИОДОПЛЮМБИТ КАЛИЯ

$KPbJ_3 \cdot 2H_2O$

$$Pb(NO_3)_2 + 3KJ = KPbJ_3(\cdot 2H_2O) + 2KNO_3$$

331,23 498,03 663,08 202,22

Для получения этого препарата растворяют 4 *г* $Pb(NO_3)_2$ в 15 *мл* теплой дестиллированной воды и при перемешивании приливают к этому раствору также нагретый раствор 15 *г* KJ в 15 *мл* дестиллированной воды. Сначала выделяется желтый иодид свинца PbJ_2, который при охлаждении постепенно переходит в светложелтый $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$. При возобновлении нагревания снова появляется желтая окраска PbJ_2 в результате значительной вторичной диссоциации комплекса. Соль отсасывают возможно полнее на нуче со стеклянной пористой пластинкой и высушивают, отжимая между листами фильтровальной бумаги или на глиняной тарелке.

Безводное соединение можно получить из дигидрата либо путем длительного хранения в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой, либо растворением в 15—20 *мл* ацетона и последующим осаждением двойным объемом эфира.

$KPbJ_3$ в безводном состоянии применяют в качестве чувствительного реактива на влагу, так как с водой он реагирует не со вторичным образованием гидрата, а с выделением PbJ_2 (желтое окрашивание). Подробнее об открытии следов воды в газах или в органических растворителях с применением твердого или растворенного в ацетоне $KPbJ_3$ см. у Бильца.

Синонимы. Иодид калия-свинца (II), плюмбоиодид калия.

Свойства. $KPbJ_3$ образует светложелтые игольчатые кристаллы; устойчив на воздухе. При сильном высушивании в эксикаторе теряет кристаллизационную воду с образованием беловатого порошкообразного $KPbJ_3$, который на влажном воздухе тотчас же желтеет с выделением PbJ_2.

При нагревании между 30 и 97° наступает выделение гидратной воды, которая может вступить с безводной солью в реакцию, сопровождающуюся разложением. Т. пл. $KPbJ_3$ 349° (с начальной диссоциацией иода), $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$ частично разлагается чистой водой с образованием PbJ_2; он может быть устойчивым в водном растворе лишь в присутствии большого избытка KJ, легко растворяется в ацетоне со светложелтой окраской.

Литература. Herty C. H., Am. Chem. J., 14, 107 (1892); Biltz W., Ber. dtsch. Chem. Ges., 40, 2182 (1907).

СВИНЦОВЫЙ СУРИК [ОКИСЬ СВИНЦА (II, IV)]

Pb_3O_4

(кристаллический)

В отличие от продажных мелкокристаллических препаратов Pb_3O_4, получаемых обыкновенно путем окисления окиси свинца или карбоната свинца кислородом воздуха при высоких температурах, макроскопические кристаллы Pb_3O_4 образуются путем осаждения раствора плюмбита калия раствором плюмбата калия в сильнощелочной среде:

$$2K_2Pb(OH)_4 + K_2Pb(OH)_6 \xrightarrow{\text{кон}} Pb_3O_4 + 6KOH + 4H_2O$$

706,90 387,47 685,63

Готовят 0,1 *M* раствор $K_2Pb(OH)_6$ по одному из методов получения $Na_2Pb(OH)_6$, которые описаны в разделе «Гидроксосоли» (гл. III, раздел 2, стр. 770) и доводят этот раствор приблизительно до 9 н. концентрации по щелочи.

Одновременно готовят двойной объем 0,1 *M* раствора $K_2Pb(OH)_4$ также приблизительно 9 н. по щелочи. Для этого из соответствующего количества ацетата свинца действием раствора едкого кали осаждают гидроокись свинца, отфильтровывают этот осадок на нуче, промывают его до нейтральной реакции промывных вод и растворяют в крепком растворе едкого кали.

Все эти операции следует ввиду опасности разложения препарата (образования PbO) проводить непременно на холоду. Калиевые соли в связи с их большей растворимостью лучше применять, чем натриевые. После фильтрования оба раствора сливают друг с другом в соотношении 1 : 2, хорошо перемешивают и оставляют при комнатной температуре для кристаллизации. Чтобы повысить число зародышевых центров для растущих кристалликов, целесообразно предварительно внести в сосуд, в котором ведут осаждение, некоторое количество стеклянной ваты. Через некоторое время начинается выделение Pb_3O_4, продолжающееся несколько дней.

Продукт собирается частью в виде тонкого красного кристаллического порошка на дне сосуда, частью же осаждается в форме многочисленных крупных блестящих кристалликов (палочкообразных) на стенках сосуда и на стеклянной вате. После завершения кристаллизации главную часть раствора удаляют путем декантации и отсасывают осадок на нуче со стеклянной пористой пластинкой. Кристаллы промывают абсолютным спиртом до исчезновения щелочной реакции фильтрата и, наконец, высушивают в вакууме над едким кали; Pb_3O_4 после этого является «чистым для анализа».

Относительно получения еще более крупных монокристаллов из PbO_2 и NaOH в стальном баллоне в присутствии воды при 355—375° см. у Кларка, Шильца и Кирке.

Синоним. Плюмбоплюмбат.

Свойства. Химические свойства те же, что у обыкновенных мелкокристаллических препаратов. *D* 9,07. Кристаллизуется в тетрагональной системе; пространственная группа, вероятно, D_{2d}^7.

Литература. Grube G., Z. Elektrochem., 28, 273 (1922); Straumanis M., Z. phys. Chem., (B) 52, 127 (1942); Clark G. L., Schieltz N. C., Quirke T. T., J. Am. Chem. Soc., 59, 2305 (1937).

ДВУОКИСЬ СВИНЦА

PbO_2

$$\underset{(\cdot 3H_2O)}{2Pb(CH_3COO)_2} + Ca(OCl)_2 + 4NaOH =$$
$$\underset{758,70}{} \qquad \underset{143,00}{} \qquad \underset{160,04}{}$$
$$= 2PbO_2 + CaCl_2 + 4CH_3COONa + 2H_2O$$
$$\underset{478,42}{} \quad \underset{110,99}{} \qquad \underset{328,16}{}$$

20 *г* $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ растворяют в 50 *мл* дестиллированной воды и при помешивании приливают раствор 10 *г* NaOH в 90 *мл* воды. Одновременно готовят раствор гипохлорита из 14 *г* технического $Ca(OCl)_2$ (70—80% активного хлора) или двойного количества технической хлорной извести в 200 *мл* дестиллированной воды. После фильтрования 80 *мл* этой смеси медленно при помешивании приливают к щелочному раствору свинцовой соли. Реакционную смесь после этого нагревают и в течение нескольких минут поддерживают в состоянии кипения. Когда коричневый осадок PbO_2 отстоится, проверяют пробу в несколько миллилитров жидкости над осадком на полноту окисления действием нескольких капель раствора гипохлорита. Если снова выпадет PbO_2, добавляют еще 10 *мл* раствора гипохлорита и так поступают до тех пор, пока при испытании не прекратится выпадение осадка.

Темную мелкокристаллическую PbO_2 после осаждения сначала промывают путем 5—6-кратного декантирования. Затем осадок смешивают с 50 *мл* 3 н. HNO_3 для удаления солей кальция и свинца, если они действительно образовались, а также $Pb(OH)_2$. После многократной промывки горячей водой с декантированием осадок, наконец, смывают в воронку Бюхнера, еще раз основательно промывают, отсасывают и высушивают в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Продукт еще в течение продолжительного времени содержит некоторое количество воды, которая может быть полностью удалена только в результате $1^1/_2$-часового нагревания в токе кислорода при 160°. PbO_2 после этого является «чистой для анализа». Выход приблизительно 85%.

Синоним. В старой литературе ошибочно назывался перекисью свинца.

Свойства. Мол. вес 239,31.

Темнокоричневый тяжелый микрокристаллический порошок, отличающийся сильными окислительными свойствами. Разлагается при нагревании выше 344° с выделением кислорода и образованием Pb_3O_4 и PbO. *D* 8,9—9,2.

Нерастворима в воде; заметно растворима в минеральных кислотах с образованием солей свинца (IV); еще лучше растворима в горячих концентрированных щелочах с образованием гексагидроксоплюмбатов.

Кристаллизуется по типу *C4*.

Литература. Inorganic Syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 45; Walton H. F., Inorganic Preparations, New York, 1948, p. 141; Krustinsons J., Z. Elektrochem., **40**, 246 (1934).

МЕТАПЛЮМБАТ НАТРИЯ

Na_2PbO_3

$$Na_2Pb(OH)_6 = Na_2PbO_3 + 3H_2O$$
$$355{,}26 \qquad 301{,}20 \qquad 54{,}06$$

Чистый $Na_2Pb(OH)_6$ (о получении его см. в разделе «Гидроксосоли», стр. 770) нагревают при эффективно работающем водоструйном насосе голым пламенем до 300° в круглодонной колбе или в закрытой с одной стороны трубке. При этом выделяется вода и образуется желтый Na_2PbO_3.

Свойства. Желтый порошок. На воздухе более устойчив, чем гидроксосоль. При нагревании темнеет; метаплюмбат распадается при температуре около 700° с выделением кислорода. При взаимодействии с горячей водой происходит гидролиз с выделением двуокиси свинца.

Литература. Grube G., Z. Elektrochem., 28, 273 (1922); Simon A., Z. anorg. Chem., **177**, 109 (1929).

ОРТОПЛЮМБАТ НАТРИЯ

Na_4PbO_4

$$PbO_2 + 2Na_2O = Na_4PbO_4$$
$$239{,}21 \qquad 123{,}98 \qquad 363{,}20$$

Получение Na_4PbO_4 из PbO_2 и Na_2O вполне аналогично получению Na_4SnO_4 из SnO_2 и Na_2O. Описанные при изложении синтеза этого препарата (стр. 353) подробности метода получения (работа без доступа двуокиси углерода и влаги, предварительное тщательное измельчение реакционной смеси, проведение реакции в лодочке из магнезии путем нагревания в вакууме) можно поэтому без изменения перенести и на получение ортоплюмбата. Поскольку образование соединения свинца происходит легче, чем образование ортостанната олова, то в данном случае для количественного завершения реакции вполне достаточно температуры печи 400°. Этим самым одновременно удается избежать испарения серебра из материала защитной трубки и, следовательно, загрязнения препарата примесью серебра, которое при синтезе соединения олова в некоторых случаях оказывает вредное влияние.

В качестве исходного материала для получения Na_4PbO_4 применяют чистейшую PbO_2, совершенно не содержащую воды.

Свойства. Светложелтое кристаллическое вещество, гигроскопичное. Реагирует энергично с водой с выделением PbO_2, причем в качестве промежуточного продукта образуется, вероятно, $Na_2Pb(OH)_6$.

Литература. Zintl E., Morawietz W., Z. anorg. Chem., **236**, 372 (1938).

ОРТОПЛЮМБАТ КАЛЬЦИЯ

Ca_2PbO_4

$$2CaCO_3 + PbO + {}^1/_2O_2 = Ca_2PbO_4 + 2CO_2$$
$$200{,}18 \qquad 223{,}21 \qquad 351{,}37$$

Для получения этого препарата хорошо смешивают друг с другом эквивалентные количества $CaCO_3$ и PbO и нагревают смесь в трубке для сожжения в токе воздуха, не содержащего двуокиси углерода, в течение некоторого времени до среднекрасного каления (приблизительно 800°). Температура не должна подниматься выше 850°, в противном случае вследствие заметного давления кислорода над образующимся Ca_2PbO_4, реакция не может дойти до конца. Время от времени охлажденную пробу смеси испытывают действием разбавленной азотной кислоты на присутствие иона CO_3^{2-}, а фильтрат кислотной вытяжки—действием сероводорода на присутствие иона Pb^{2+}. Если проба показывает заметные количества исходных продуктов, нагревание продолжают. В необходимых случаях массу следует предварительно измельчить и гомогенизировать. Если получена отрицательная реакция на ион CO_3^{2-} и если при осаждении сероводородом раствор самое большее окрашивается лишь в слабокоричневатый цвет, взаимодействие можно считать законченным. Надежнее ход реакции можно контролировать путем периодического объемно-аналитического исследования продукта реакции. Чистый Ca_2PbO_4 представляет собой равномерно окрашенную рыхлую спекшуюся массу оранжево-красного цвета, которую легко можно извлечь из трубки и измельчить. Для защиты от действия двуокиси углерода из воздуха это вещество необходимо сохранять в хорошо закрывающейся склянке.

Свойства. Оранжево-красный микрокристаллический порошок, который при действии воздуха, содержащего двуокись углерода, постепенно разлагается с побурением (выделение двуокиси свинца); сильный окислитель. Выше 850° выделяет возрастающие количества кислорода, в связи с чем эту соль применяли раньше для получения чистого кислорода из воздуха, так как путем накаливания до более низкой температуры ее снова легко можно регенерировать. D 5,71.

Ca_2PbO_4 нерастворим в воде; при длительном действии воды происходит разложение соли с выделением карбоната кальция, что обусловлено действием растворенной двуокиси углерода.

Литература. Wedemeyer K., Arch. Pharm., 230, 263 (1892); Kassner G., ibid., 228, 109 (1890); 232, 375 (1894).

СЕРНИСТЫЙ СВИНЕЦ (СУЛЬФИД СВИНЦА)

PbS

(кристаллический)

В то время как при осаждении растворов солей свинца действием сероводорода в присутствии кислоты можно получить либо чисто аморфные, либо частично кристаллические осадки PbS, при взаимодействии раствора плюмбита натрия с тиомочевиной при нагревании удается получить однородный кристаллический PbS с приблизительно однородной величиной кристаллов.

75 *г* $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ растворяют в 1 *л* дестиллированной воды и добавляют к раствору столько твердого едкого натра, чтобы выпадающий сначала осадок $Pb(OH)_2$ количественно переходил в раствор в виде $Na_2Pb(OH)_4$. Одновременно готовят раствор 17 *г* тиомочевины (чистейшей) в 1 *л* дестиллированной воды. После фильтрования сливают равные объемы обоих растворов и при перемешивании нагревают смесь в стакане до кипения. Между 38 и 40° жидкость окрашивается в коричневый цвет и приблизительно при 50° на дне и на стенках сосуда начинает образовываться блестящее зеркало PbS. Если это зеркало при дальнейшем нагревании будет вызывать толчкообразное кипение жидкости, то раствор переливают в другой сосуд. Для полного отделения PbS жидкость необходимо кипятить в течение 10 мин. Тяжелый кристаллический осадок отсасывают, основательно промывают холодной водой до отсутствия щелочной реакции и высушивают в сушильном шкафу. Выход количественный. «Чистый для анализа» препарат дает резкую дебаеграмму и под микроскопом наблюдаются однородные хорошо образованные кристаллы.

Относительно получения кристаллического PbS путем нагревания аморфного PbS в токе азота до 1800° см. у Вейгеля.

Свойства. Мол. вес. 239,27. Свинцово-серый кристаллический порошок с металлическим блеском; химические свойства такие же, как и у обыкновенного аморфного или частично кристаллизованного препарата.

Т. пл. 1110°. *D* 7,48.

Кристаллизуется по типу *B*1.

Литература. Emerson-Reynolds J., J. Chem. Soc. (London), 45, 162 (1884); Weigel O., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1906, 8 XII.; Z. phys. Chem., 58, 293 (1907).

ДИСУЛЬФАТ СВИНЦА

$Pb(SO_4)_2$

$Pb(SO_4)_2$ образуется на аноде при электролизе приблизительно 80%-ной серной кислоты между свинцовыми электродами:

$$\underset{207,21}{Pb} + \underset{196,18}{2H_2SO_4} - 4\,e = \underset{399,35}{Pb(SO_4)_2} + 4H^+$$

В качестве сосуда для электролиза применяют объемистый батарейный стакан, в катодном отделении которого подвешена глиняная ячейка. Катод образован змеевиком из свинцовой трубки, концы которого отогнуты вниз над краем сосуда и снабжены резиновыми трубками для подачи и отвода охлаждающей воды (резиновые трубки не должны подвергаться действию озонсодержащего кислорода, поднимающегося кверху от анодов, иначе в них быстро образуются неплотности). По обе стороны от глиняной ячейки, на равных расстояниях от нее, вставляют две блестящие пластинки из листового свинца в качестве анодов. Анодное и катодное отделения заполняют чистой серной кислотой одинаковой концентрации (*D* 1,7—1,8). Электролиз проводят при плотности тока 2—6 *а/дм*^{2}; при этом путем периодического охлаждения жидкости в катодном отделении температуре в анодном отделении не дают подниматься выше 30°. При слишком малой плотности тока образуется преимущественно $PbSO_4$. Сильное повышение температуры способствует гидролитическому разложению $Pb(SO_4)_2$ с выделением PbO_2. Если во время электролиза в результате случайных неблагоприятных условий на анодах покажутся бурые пятна PbO_2, то аноды на короткое время извлекают из жидкости, отмывают подкисленным раствором нитрита натрия, оттирают сухим песком и снова погружают в жидкость. При правильном проведении процесса в анодной жидкости скоро образуется белая муть и через некоторое время на дно оседает белый шлам сырого $Pb(SO_4)_2$. Находящаяся над осадками светлая зеленовато-желтая жидкость содержит раствор $Pb(SO_4)_2$ в серной кислоте. Весьма целесообразно применять большие количества анодной жидкости, так как она в продолжение опыта становится все более и более концентрированной и ее электропроводность понижается тем быстрее, чем меньше ее количество. При соблюдении известной осторожности в случае слишком сильного повышения сопротивления жидкости можно разбавить ее и во время опыта. Для этого сначала путем охлаждения возможно сильнее понижают

температуру и затем по стенкам сосуда медленно приливают холодную разбавленную серную кислоту. Электролиз проводят в течение нескольких часов для достижения наилучшего выхода по току (около 60%). В продолжение последних 60 мин. температуру в анодном отделении рекомендуется повысить до 40—50°, так как в этом случае $Pb(SO_4)_2$ будет лучше кристаллизоваться и выделится в виде очень чистого препарата. Чтобы прервать процесс, удаляют глиняную ячейку и электроды из жидкости, счищают приставшую к анодам соль в кислоту и отбирают почти прозрачную, покрывающую осадок анодную жидкость светлого зелено-желтого цвета при помощи сифона в склянку с притертой пробкой. При длительном стоянии на холоду $Pb(SO_4)_2$ постепенно выделяется в виде зернистых корок. Соль интенсивно отсасывают на нуче со стеклянной пористой пластинкой и тщательно освобождают от удерживаемой ею серной кислоты путем многократного отжимания на глиняных тарелках в эксикаторе до тех пор, пока не получат внешне сухой порошок, не изменяющийся при хранении в сухом воздухе. Полностью удалить последние следы серной кислоты, удерживающиеся весьма упорно, невозможно. Чистота продукта колеблется в пределах 85—99%. Высушиванием анодного шлама можно получить дополнительное количество 60—85%-ной соли, содержащей примеси некоторого количества $PbSO_4$.

Синоним. Плюмбисульфат.

Свойства. Беловатый кристаллический порошок с желтовато-зеленоватым оттенком; на сухом воздухе устойчив в течение продолжительного времени; в течение неограниченного времени устойчив в темноте под концентрированной серной кислотой; сильный окислитель.

При действии воды подвергается гидролизу с выделением двуокиси свинца. В концентрированной серной кислоте немного растворим; раствор обладает светлой зеленовато-желтой окраской.

Литература. Elbs K., Fischer F., Z. Elektrochem., 7, 343 (1900—1901).

ТЕТРАМЕТИЛСВИНЕЦ

$Pb(CH_3)_4$

$Pb(CH_3)_4$ удобнее всего и с наилучшим выходом можно получить, по Гриньяру, путем введения $PbCl_2$ в реакцию с раствором CH_3MgCl:

$$\underset{97,28}{4Mg} + \underset{201,96}{4CH_3Cl} \xrightarrow{\text{Эфир}} 4CH_3MgCl,$$

$$\underset{556,24}{4CH_3MgCl} + 2PbCl_2 \xrightarrow{\text{Эфир}} \underset{267,33}{Pb(CH_3)_4} + \underset{207,21}{Pb} + 4MgCl_2$$

Раствор CH_3MgCl в абсолютном эфире готовят таким же путем, как и соответствующий раствор CH_3MgBr; относительно установки и подробностей выполнения синтеза см. описание метода получения $Sn(CH_3)_4$ (стр. 356). В связи с низкой точкой кипения CH_3Cl (—23,7°) газ не следует пропускать слишком быстро, а лишь с такой скоростью, чтобы эфир находился в состоянии слабого кипения, иначе неизбежны значительные потери CH_3Cl. Полное растворение 1 *г-атома* магния требует около 4—5 час. После этого раствор кипятят, как и при получении раствора CH_3MgBr, в течение получаса на водяной бане с обратным холодильником.

Дальнейшую реакцию с $PbCl_2$ можно выполнять лишь в очень хорошо действующем вытяжном шкафу, так как образующийся $Pb(CH_3)_4$, как и все свинецсодержащие алкилы, чрезвычайно ядовит. Для реакции пользуются однолитровой трехгорлой колбой с мощным обратным холодильником, мешалкой с уплотненной осью и прямой трубкой для наполнения, снабженной пробкой (подобную же установку можно применить также и для получения раствора CH_3MgCl). Холодильник защищен хлоркальциевой трубкой от проникновения влажного воздуха. Все соединения на шлифах и резиновых трубках должны быть очень тщательно проверены на плотность, иначе в связи с сильной летучестью $Pb(CH_3)_4$ с парами эфира возможны значительные потери. В колбу, в которой находится эфирный раствор CH_3MgCl, постепенно, при перемешивании и охлаждении холодной водой, вносят небольшими порциями 139 *г* тонкоизмельченного $PbCl_2$. При этом пробку наполнительной трубки каждый раз открывают лишь на короткое время. Затем для окончания реакции смесь кипятят в течение 4—5 час. с обратным холодильником и после этого разлагают охлажденную реакционную жидкость, приливая по каплям дестиллированную воду до разделения слоев. Эфирный раствор сливают сифоном и после многочасового высушивания над хлористым кальцием переводят в перегонную колбу с эффективной насадкой для фракционирования. Растворитель отгоняют как можно лучше на масляной бане при нормальном давлении, переносят остаток в небольшую колбу и также тщательно фракционируют его на масляной бане при помощи фракционировочной колонки. Нагревание голым пламенем совершенно недопустимо, поскольку из-за местного перегрева на горячей стеклянной стенке сосуда $Pb(CH_3)_4$ может подвергнуться бурному разложению со взрывом. Если сырой продукт

содержит еще заметные количества триметилсвинца, то вследствие разложения последнего на стенках колбы образуется темное свинцовое зеркало. Фракцию, переходящую в пределах 105—115°, еще раз подвергают фракционированной перегонке, причем она дает около 25 *г* чистого $Pb(CH_3)_4$ с точкой кипения 110° (неисправленная) при 760 *мм* рт. ст.

$Pb(CH_3)_4$ может сохраняться годами без разложения в коричневых склянках со стеклянными притертыми пробками. Запаивание в ампулы никоим образом недопустимо в связи с опасностью взрыва (см. выше).

$Pb(CH_3)_4$ применяется в качестве исходного продукта для получения свободных метильных радикалов.

Свойства. Прозрачная как вода, тяжелая, сильно преломляющая жидкость приятного сладковатого запаха; сильно ядовита; устойчива к действию воздуха и воды.

Т. пл. —27,5°; т. кип. 110°. Давление пара при комнатной температуре необыкновенно высоко, а поэтому, несмотря на то, что т. кип. > 100°, продукт быстро испаряется аналогично бензолу. $Pb(CH_3)_4$ отличается весьма большой летучестью с парами эфира. D^{20} 1,995.

Нерастворим в воде и 96%-ном спирте, во всех отношениях смешивается с абсолютным спиртом, эфиром и другими обычными органическими растворителями.

Литература. Krause E., v. Grosse A., Die Chemie der metall-organischen Verbindungen, Berlin, 1937, S. 389.

ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ

$Pb(C_2H_5)_4$

Получение этого препарата проводится аналогично получению $Pb(CH_3)_4$ путем введения $PbCl_2$ в реакцию с C_2H_5MgBr в растворе абсолютного эфира:

$$\underset{97,28}{4Mg} + \underset{435,92}{4C_2H_5Br} \xrightarrow{\text{Эфир}} 4C_2H_5MgBr,$$

$$4C_2H_5MgBr + \underset{556,24}{2PbCl_2} \xrightarrow{\text{Эфир}} \underset{323,45}{Pb(C_2H_5)_4} + \underset{207,21}{Pb} + 4Mg(Cl, Br)_2$$

В результате побочных реакций одновременно образуется и значительное количество триэтилсвинца, который путем многократной перегонки при нагревании разлагают с выделением свинца. Его можно также перевести путем бромирования вместе с $Pb(C_2H_5)_4$ в $(CH_3)_3PbBr$, который при новой реакции с C_2H_5MgBr в растворе образует чистый $Pb(C_2H_5)_4$.

Раствор C_2H_5MgBr готовят таким же образом, как и раствор CH_3MgBr (см. стр. 356) с той лишь разницей, что вместо газообразного CH_3Br на 1 *г-атом* магния берут приблизительно 136 *г* жидкого C_2H_5Br и приливают его из капельной воронки. После этого в течение получаса смесь кипятят на водяной бане с обратным холодильником.

Для осуществления дальнейшей реакции раствора Гриньяра с $PbCl_2$ работу проводят так же, как и при аналогичном синтезе $Pb(CH_3)_4$ (ср. описание синтеза предыдущего препарата). Нежелательное образование триэтилсвинца несколько уменьшается, если добавку $PbCl_2$ производить при комнатной температуре, оставлять смесь стоять по окончании реакции на продолжительное время и после этого кипятить ее в течение нескольких часов с обратным холодильником. После разложения дестиллированной водой, отделения и высушивания эфирного слоя растворитель отгоняют на фракционировочной колонке, а окрашенный в желтозеленый цвет остаток очищают многократной перегонкой в вакууме, создаваемом водоструйным насосом. В результате сначала при давлении 18—20 *мм* в пределах 75—95° при сильном выделении свинца и непрерывном образовании газа отгоняется слабоокрашенная в желтозеленый цвет жидкость, все еще содержащая триэтилсвинец. Вскоре жидкость в приемнике мутнеет. Эту жидкость перегоняют еще два раза указанным выше образом и получают, наконец, после полного разложения ненасыщенных соединений перегоняющуюся точно при 83° и 13,5 *мм* рт. ст. совершенно бесцветную фракцию чистого $Pb(C_2H_5)_4$. Выход чистого продукта из 139 *г* $PbCl_2$ около 30 *г*; одновременно выделяется около 4,5 *г* металлического свинца.

С лучшим выходом и быстрее можно получить совершенно чистый $Pb(C_2H_5)_4$, если после разложения водой к сырому эфирному раствору приливать при —70° эфирный раствор брома до прекращения изменения красно-бурой окраски бромного раствора. Отфильтрованный от механических загрязнений и высушенный над хлористым кальцием раствор снова приводят во взаимодействие с таким же, как и раньше, количеством раствора C_2H_5MgBr. Полученный таким образом продукт совершенно свободен от ненасыщенных соединений свинца и при последующей перегонке после обычной обработки уже не разлагается.

$Pb(C_2H_5)_4$ сохраняют в коричневых склянках с притертыми пробками, в которых он устойчив в течение

продолжительного времени. Прямое действие солнечного света вызывает его постепенное разложение.

В большом количестве $Pb(C_2H_5)_4$ имеет техническое применение в качестве антидетонатора, особенно в США.

Свойства. Бесцветная легкоподвижная жидкость с приятным сладковатым запахом; отличается сильной преломляющей способностью; $Pb(C_2H_5)_4$ устойчив к воздуху и влаге; ядовит.

Т. кип. 82° (при 13 *мм* рт. ст.); при сильном нагревании и нормальном давлении разлагается с выделением свинца.

D^{20} 1,653.

Нерастворим в воде и 96%-ном спирте; во всех отношениях смешивается с абсолютным спиртом, эфиром и другими обычными органическими растворителями.

Литература. Krause E. v., Grosse A., Die Chemie der metall-organischen Verbindungen, Berlin, 1937, S. 389; Grüttner G., Krause E., Ber. dtsch. chem. Ges., 49, 1415 (1916); Tanaka Y., Kuwata T., C. 1928, I, 2593.

НЕЙТРАЛЬНЫЙ И ОСНОВНОЙ КАРБОНАТ СВИНЦА

$PbCO_3$ и $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$

(кристаллические)

Эти препараты получаются путем осаждения водного раствора соли свинца мочевиной под давлением в условиях повышенной температуры.

Смесь 37,9 *г* $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ и 11,2 *г* PbO растворяют в 300 *мл* горячей дестиллированной воды, подкисленной уксусной кислотой. После охлаждения к раствору добавляют 6,0 *г* мочевины, фильтруют и затем по частям нагревают в запаянных трубках в течение 12 час. до 180°. Образуется смесь солей $PbCO_3$ и $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, которую затем легко можно разделить путем отмучивания. Если взять более разбавленный исходный раствор свинцовой соли, то будет преобладать образование основного соединения.

Оба эти продукта макроскопически четко кристаллические, а под микроскопом можно наблюдать однородные хорошо образованные кристаллы.

Свойства. Мол. вес $PbCO_3$ 267,22; мол. вес $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 775,66. Химические свойства подобны свойствам соответствующих обыкновенных (аморфных или очень тонкокристаллических) препаратов.

$PbCO_3$: D^{25} 6,524. Кристаллизуется по типу GO_2.

$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$: D^{25} 6,694. Кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. Lemke A., Biltz W., Z. anorg. Chem., 220, 312 (1934); Bourgeois L., Bull. Soc. min., 11, 221 (1888).

ТЕТРААЦЕТАТ СВИНЦА

$Pb(CH_3COO)_4$

$$\underset{685,63}{Pb_3O_4} + \underset{480,40}{8CH_3COOH} = \underset{443,37}{Pb(CH_3COO)_4} +$$

$$+ \underset{(\cdot 3H_2O)}{2Pb(CH_3COO)_2} + \underset{758,70}{4H_2O},$$

$$\underset{72,08}{4H_2O} + \underset{408,32}{4(CH_3CO)_2O} = \underset{480,40}{8CH_3COOH},$$

$$\underset{(\cdot 3H_2O)}{2Pb(CH_3COO)_2} + \underset{70,91}{Cl_2} = \underset{443,37}{Pb(CH_3COO)_4} + \underset{278,12}{PbCl_2}.$$

$$\underset{758,70}{}$$

Реакцию Pb_3O_4 с CH_3COOH проводят в однолитровой трехгорлой колбе, в горла которой вставлены мешалка с уплотнением вокруг оси и термометр; третье отверстие можно неплотно закрыть. Необходимый чистый Pb_3O_4 заранее тонко измельчают, высушивают при 200° и до применения оставляют в эксикаторе над фосфорным ангидридом. В колбу вносят 550 *мл* ледяной уксусной кислоты и 170 *мл* чистого уксусного ангидрида; смесь нагревают до 40° и затем при энергичном перемешивании без внешнего нагревания медленно вносят в колбу 300 *г* Pb_3O_4. При этом неплотно вставленную пробку третьего горла каждый раз вынимают лишь на короткое время. Реакция протекает с выделением тепла. Скорость введения Pb_3O_4 регулируют таким образом, чтобы температура содержимого колбы была ниже 65°. В противном случае происходит частичное восстановление образовавшегося $Pb(CH_3COO)_4$ уксусным ангидридом. При слишком сильном разогревании в некоторых случаях необходимо охлаждать смесь снаружи проточной водой. После внесения большей части Pb_3O_4 температура медленно падает, и к концу для завершения реакции необходимо снова немного нагревать смесь, но не выше 65°.

Прозрачный раствор оставляют для охлаждения без доступа влаги из воздуха; при этом выделяются значительные количества бесцветного $Pb(CH_3COO)_4$. Для отделения этой соли находящуюся над ней жидкость по возможности полнее сливают и затем отсасывают кристаллы на большой воронке Бюхнера. Эту воронку покрывают во время весьма медленного фильтрования толстым картоном или плиткой, чтобы избежать чрезмерного действия на соль влаги из воздуха. Соль несколько раз промывают холодной ледяной уксусной кислотой и высушивают на глиняных тарелках в эксикаторе. Полученный продукт, иногда немного

окрашенный от небольшой примеси PbO_2 в слаборозовый или коричневатый цвет, можно очистить путем перекристаллизации из горячей ледяной уксусной кислоты. Даже после длительного высушивания соль еще упорно удерживает некоторое количество уксусной кислоты. Выход около 150 *г* $Pb(CH_3COO)_4$.

Еще одна, несколько менее чистая фракция соли может быть получена из маточного раствора путем обработки последнего током сухого хлора в исходной реакционной колбе при 80° и перемешивания до прекращения выделения $PbCl_2$. Осадок отфильтровывают при нагревании, промывают горячей ледяной уксусной кислотой, и раствор оставляют для кристаллизации. При охлаждении выпадает около 100 *г* $Pb(CH_3COO)_4$, загрязненного примесью $PbCl_2$. Однако после многократной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты из этого осадка можно выделить новые количества чистого тетраацетата.

Получение этого препарата можно провести и без уксусного ангидрида, а с одной ледяной уксусной кислотой в качестве растворителя (Димрот и Швейцер). В этом случае, однако, температуру следует поддерживать по возможности ниже 60°, так как образующаяся вода остается несвязанной и при более высокой температуре может вызвать гидролиз $Pb(CH_3COO)_4$.

Продукт можно сохранять без изменения в течение некоторого времени лишь в тщательно высушенном состоянии и в склянках с плотно притертыми пробками.

В органическом синтезе продукт применяется в качестве селективно действующего окислителя.

Синонимы. Ацетат свинца (IV); плюмбиацетат.

Свойства. Бесцветные призматические кристаллы, очень чувствительные к влаге, которая вызывает гидролитическое разложение с выделением PbO_2 (побурение). Т. пл. 175—180° (с начальным разложением). D^{17} 2,23.

Вода вызывает гидролиз с образованием PbO_2 и уксусной кислоты; без разложения растворим в горячей ледяной уксусной кислоте; немного растворим в сухих хлороформе, четыреххлористом углероде и бензоле.

Литература. Walton H. F., Inorganic Preparations, New York, 1948, p. 138; Inorganic Syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 47; Dimroth O., Schweizer R., Ber. dtsch. chem. Ges., 56, 1375 (1923).

РОДАНИСТЫЙ СВИНЕЦ (ДИРОДАНИД СВИНЦА)

$Pb(SCN)_2$

$$Pb(NO_3)_2 + 2KSCN = Pb(SCN)_2 + 2KNO_3$$

331,23 194,38 323,39 202,22

Для получения этого препарата растворяют 150 *г* $Pb(NO_3)_2$ («чистого для анализа») в 1,5 *л* дестиллированной воды, профильтровывают раствор и обрабатывают его, перемешивая при комнатной температуре фильтрованным раствором 90 *г* KSCN («чистого для анализа») в 840 *мл* дестиллированной воды (если отсутствуют соли «чистые для анализа», то имеющиеся соли необходимо предварительно очистить путем перекристаллизации, так как свойства $Pb(SCN)_2$ в значительной степени зависят от наличия следов других металлов). После добавления приблизительно половины раствора роданида жидкость мутнеет с выделением все более уплотняющегося белого осадка $Pb(SCN)_2$. Для окончания кристаллизации смесь в течение некоторого времени оставляют в ледяном шкафу и затем на холоду отсасывают на воронке Бюхнера. Осадок еще раз промывают ледяной водой и высушивают в темноте на глиняной тарелке над хлористым кальцием. Выход $Pb(SCN)_2$ («чистого для анализа») около 90 *г*.

Продукт служит исходным веществом для получения дирodана.

Свойства. Белые игольчатые кристаллы; чувствительны к действию света. При нагревании выше 190° происходит изменение окраски с одновременным разложением. *D* 3,82. $Pb(SCN)_2$ нерастворим в холодной воде.

Кристаллизуется в моноклинной системе.

Литература. Karaoglanov Z., Sagortschev B., Z. anorg .Chem., 202, 62 (1931); Inorganic Syntheses, vol. I, New York—London, 1939, p. 85.

РАЗДЕЛ 14

БОР

Г. МЕНЦЕЛЬ и И. МЕНЦЕЛЬ

БОР

В

А. ТАК НАЗЫВАЕМЫЙ АМОРФНЫЙ БОР

I. Восстановление B_2O_3 магнием, по Муассану, дает недостаточно чистый препарат с содержанием около 86% бора:

$$\underset{69,64}{B_2O_3} + \underset{72,96}{3Mg} = \underset{21,64}{2B} + \underset{120,96}{3MgO}$$

При добавке серы, вызывающей образование жидкотекучего плава и защищающей его от действия воздуха, получаются лучшие результаты. 110 *г* чистой B_2O_3, тщательно обезвоженной в платиновом тигле путем нагревания в электрической печи до 200°, 115 *г* магния и 94 *г* серы хорошо перемешивают в особо обработанном тигле и вводят смесь в реакцию при помощи зажигательного средства (Zündkirsche). Магний следует применять в форме стружек, а серу—в виде измельченной в порошок черенковой серы. Применение магния в порошке и серного цвета может вызвать сильнейшие взрывы! Применяемый шамотовый тигель высотой 20 *см* и внутренним диаметром 16 *см* предварительно обмазывают пастой из прокаленной окиси магния и спекшегося хлористого магния и высушивают в сушильном шкафу.

Сплавленный продукт реакции нагревают в стакане из иенского стекла с водой и разбавленной соляной кислотой приблизительно в течение 8 суток на водяной бане, затем разбавляют водой и декантируют. Путем прокаливания сырого продукта при 1000° в высоком вакууме и последующей обработки плавиковой кислотой можно извлечь остаточную B_2O_3. После прокаливания продукт снова растворяют в соляной кислоте, декантируют, еще раз нагревают с плавиковой кислотой, промывают водой, отсасывают и высушивают в вакууме при 110°. Выход небольшой.

II. Бор наивысшей чистоты можно получить в больших количествах, по Кисслингу, приготовлением BBr_3 из загрязненного (продажного) бора и последующим восстановлением в другой части той же установки пара полученного бромида водородом при 800°.

В установке, изображенной на рис. 209, сначала получают BBr_3, действуя безводным бромом, находящимся в капельной воронке *1*, приблизительно на 15 *г* продажного бора (например, содержащего 75% B) по методу, аналогичному методу Мейера и Цаппнера (см. описание синтеза BBr_3, стр. 371 и сл.). Бор вносят, однако, в кварцевую трубку не в порошкообразном виде, а в виде спрессованных плиток для предотвращения возможности закупорки. При 700° образуется BBr_3; его конденсируют в сосуде *2*, охлаждая последний смесью льда с поваренной солью. Когда в сосуде *2* наберется 5—10 *мл* BBr_3, приливание брома прерывают и весь находящийся в сосуде *2* и трубке *3* избыток брома тщательнейшим образом вытесняют водородом. Процесс приготовления бромида продолжается около получаса; он получается в виде бесцветной жидкости без следов брома. Сосуд *2* тотчас же доводят до комнатной температуры и пропускают водород со скоростью 2—4 пузырька в секунду. Водород, захватывающий пар BBr_3 (т. кип. 90°), поступает в кварцевую трубку *4*, нагретую до 750—800°. На стенках трубки отлагается элементарный бор. Около половины BBr_3 переходит через трубку без разложения и конденсируется в сосуде *5*, охлаждаемом смесью льда с поваренной солью. Когда сосуд *2* будет пуст, установку охлаждают, этот сосуд меняют местами с сосудом *5* и реакцию повторяют с остаточным BBr_3.

Когда, наконец, после ряда обменов конденсационных сосудов все количество BBr_3 окажется использованным, готовят новую порцию его и повторяют всю эту операцию. Из исходных 15 *г* сырого бора можно получить всего около 75 *мл* BBr_3; однако целесообразнее приготовлять не сразу все это количество, а работать с несколькими порциями по 5—10 *мл*,

так как большие количества BBr_3 при хранении нередко частично затвердевают с образованием стекловидной массы, вероятно, в результате начинающегося гидролиза.

Выделившийся бор, повидимому, действует на процесс восстановления как катализатор; поэтому целесообразно не удалять его слишком рано из кварцевой трубки. Под конец его извлекают, отмывают горячей водой от удерживаемых следов BBr_3 и высушивают.

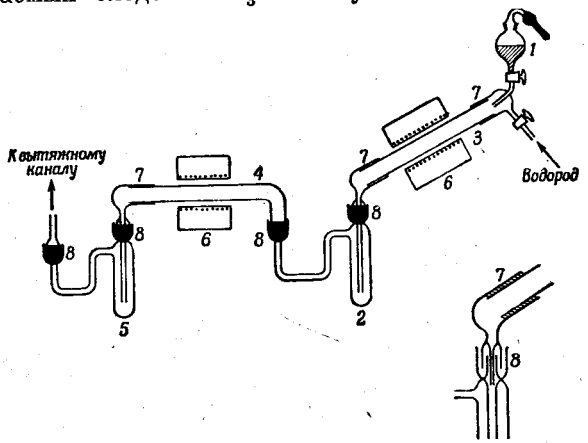


Рис. 209. Получение бора наивысшей чистоты.

1—капельная воронка с бромом, защищенная от доступа влаги из воздуха; *2*—первый сосуд для конденсации BBr_3 емкостью приблизительно 25 *мл*; *3*—кварцевая трубка, наполненная бором (диаметром около 10 *мм* и длиной 700 *мм*); *4*—кварцевая трубка для восстановления BBr_3; *5*—второй конденсационный сосуд емкостью 25 *мл*; *6*—электрические трубчатые печи длиной около 600 *мм*; *7*—уплотненные пицеином места соединения трубок; *8*—места соединения с ртутным затвором; принцип их устройства для случая с головкой конденсационного сосуда показан отдельно в увеличенном масштабе.

Кроме кварцевых трубок *3* и *4*, все части изготовлены из стекла пирекс. Шлифы при данном синтезе не применяются вследствие неустойчивости веществ, используемых для их смазки, к действию BBr_3. Конденсационные сосуды *2* и *5*—взаимозаменяемы.

Полученный по описанному методу продукт содержит, по Кисслингу, приблизительно 98,9% бора, 0,4% алюминия, 0,1% кремния, меньше 0,1% магния, кислорода и водорода. Метод анализа основан на растворении продукта реакции в азотной кислоте (1 : 1) и титровании H_3BO_3 в присутствии маннита. Определение алюминия, серы и магния производят после выпаривания до выделения белых паров со смесью серной кислоты и метанола; окислы бора, кремния и алюминия определяют как остаток при нагревании в токе сухого хлора.

Свойства. Порошок цвета от серо-коричневого до желто-коричневого; без запаха и вкуса. На воздухе воспламеняется приблизительно при 700°; реагирует очень бурно с концентрированной азотной кислотой. Т. пл. ~ 2300°; т. кип. ~ 2550°. Ат. вес 10,82. *D* 2,3.

Литература. Moissan H., C. R., **114**, 392 (1892); Kroll W., Z. anorg. Chem., **102**, 1 (1918); Laubengayer A. W., Newkirk A. E., Brandaur R. L., J. Chem. Educ., 19, 382 (1942); Laubengayer A. W., Hurd D. T., Newkirk A. E., Hoard J. L., J. Am. Chem. Soc., **65**, 1924 (1943); Kiessling R., Acta Chem. Scand., **2**, 707 (1948).

Б. ТАК НАЗЫВАЕМЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ БОР AlB_{12}

$$B_2O_3 + 2Al = 2B + Al_2O_3$$
$$69{,}64 \quad 53{,}94 \quad 21{,}64 \quad 101{,}94$$

50 *г* безводной B_2O_3, 75 *г* сухой серы и 100 *г* сухого алюминия хорошо перемешивают в банке для порошков и вводят смесь в реакцию в поставленном в песок шамотовом тигле при помощи зажигательного средства (Zündkirsche), состоящего из порошка магния, перекиси бария и магниевой проволоки. Извлеченный из тигля расплав разлагают в большой чашке водой, отмучивают и из остатка извлекают шарики корольков, которые полностью очищают от остатков шлака путем длительного кипячения с водой или же механически. Затем их обрабатывают концентрированной соляной кислотой и выдерживают теплую смесь в течение нескольких дней до тех пор, пока по возможности весь алюминий не растворится и не останется черная тяжелая блестящая кристаллическая масса. Последнюю путем многократного декантирования очищают от легких примесей, кипятят с концентрированной соляной кислотой, причем для конденсации паров на стакан ставят колбу, наполненную холодной водой. После отсасывания и высушивания сырой продукт нагревают с 40%-ной плавиковой кислотой в платиновой чашке, снова промывают и обрабатывают разбавленной соляной кислотой до прекращения выделения пузырьков газа. Последние следы алюминия растворяются весьма медленно. Остаток отсасывают, промывают водой и высушивают над фосфорным ангидридом в эксикаторе.

Свойства. Черные кристаллы с сильным блеском. Их состав соответствует формуле AlB_{12}.

Литература. Biltz H., Biltz W., Ber. dtsch. chem. Ges., 41, 2634 (1908); Abegg, Handb. d. anorg. Chem., Leipzig, 1906, Bd. 3, I, S. 16.

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ БОР (ТРИХЛОРИД БОРА) BCl_3

Большие количества BCl_3 получают в промышленном масштабе нагреванием безводной буры с древесным углем до 400—700° в токе хлора.

В лаборатории его с успехом получают из BF_3 и $AlCl_3$.

I. $$BF_3 + AlCl_3 = BCl_3 + AlF_3$$
$$67{,}82 \quad 133{,}34 \quad 117{,}19 \quad 83{,}97$$

Реакцию проводят в стеклянной установке, изображенной на рис. 210. В литровую круг-

лодонную колбу, горло которой длиной 25—30 *см* припаяно к основанию полулитровой перегонной колбы, вносят 67 *г* (0,5 моля) безводного $AlCl_3$.

Трубка для введения газообразного BF_3 проходит через перегонную колбу до середины большой колбы. Перегонная колба служит холодильником для предотвращения возгонки $AlCl_3$ вместе с образовавшимся BCl_3. В колбу в продолжение 30 мин. вводят 132 *г* (2 моля) BF_3, предварительно пропущенного через промывную склянку с серной кислотой. Большую колбу нагревают до начала реакции и в течение

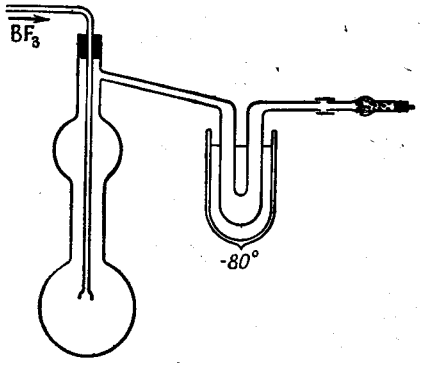


Рис. 210. Получение треххлористого бора.

всей реакции голым пламенем; позднее обе колбы нагревают двумя горелками для удаления образовавшегося продукта реакции. После отгонки BCl_3 дальнейшее нагревание вызывает отделение AlF_3 в виде легкого белого порошка от стенок колбы. Перегоняющийся BCl_3 улавливают в присоединенную U-образную трубку, охлажденную смесью сухого льда со спиртом, и подвергают фракционированной перегонке. Для защиты от влаги воздуха рекомендуется присоединять к концу прибора осушительную трубку. Выход 47 *г* (80%).

II. $$KBF_4 + AlCl_3 = BCl_3 + KF + AlF_3$$
$$125{,}92 \quad 133{,}34 \quad 117{,}19$$

133,3 *г* (1 моль) $AlCl_3$ и 62 *г* (0,5 моля) KBF_4 нагревают в описанной выше установке или в обыкновенной перегонной колбе в течение 4 час. в масляной бане при медленном повышении температуры от 150 до 170°. Продукт конденсируют жидким воздухом и фракционируют. Выход 30 *г* (52%), считая на KBF_4.

Еще один метод получения. III. С меньшим выходом (лишь около 13%) можно получить BCl_3 и по Гаттерману:

$$B + 1^1/_2Cl_2 = BCl_3$$
$$10{,}82 \quad 106{,}37 \quad 117{,}19$$

В трубке из тугоплавкого стекла хлорируют рыхло насыпанный «аморфный» бор током хлора при температуре не выше 450°. Через наполненный льдом холодильник трубку соединяют с двумя последовательно включенными приемниками (со шлифами) и подвергают их глубокому охлаждению (до —20°). Конденсат в приемниках после окончания реакции очищают от растворенного в нем хлора путем встряхивания со ртутью до получения бесцветного продукта и после этого фракционируют при атмосферном давлении.

Свойства. Т. пл. —107°; т. кип. 12,5°. D^0 1,434.

Бесцветная дымящая на влажном воздухе жидкость с высоким показателем преломления и высоким коэффициентом теплового расширения.

Литература. I. и. II. Weber H. C., Guyer A., C. 1938, 2232; пат. США 2097482 1.10.1935; Lee Gamble E., Inorganic Syntheses, III, New York—London, 1950, p. 27.

III. Gattermann L., Ber. dtsch. chem. Ges., 22, 195 (1889); Abegg F., Handb. d. anorgan. Chem., Leipzig, 1906, Bd. III, S. 23.

ТРЕХБРОМИСТЫЙ БОР (ТРИБРОМИД БОРА)

BBr_3

I. $$AlBr_3 + BF_3 = BBr_3 + AlF_3$$
$$266{,}72 \quad 67{,}82 \quad 250{,}57 \quad 83{,}97$$

133,4 *г* $AlBr_3$ (0,5 моля) перегоняют в описанную при изложении синтеза BCl_3 установку и вводят в реакцию с пропускаемым BF_3 при нагревании. Как только содержимое колбы затвердеет, нагревание усиливают, не прерывая тока BF_3 для перегонки образовавшегося BBr_3 в приемник, охлажденный смесью сухого льда со спиртом. Небольшие количества брома в конденсате удаляют путем встряхивания последнего со ртутью. Для дальнейшей очистки продукт можно подвергнуть фракционированной перегонке. Выход 87,7 *г* (70%).

II. $$AlBr_3 + KBF_4 = BBr_3 + KF + AlF_3$$
$$266{,}72 \quad 125{,}92 \quad 250{,}57$$

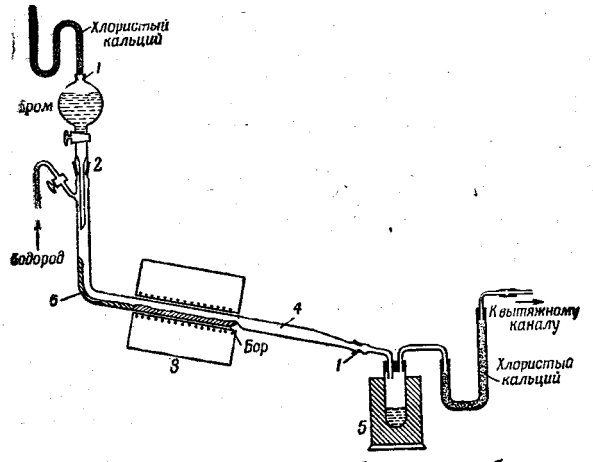
267 *г* (1 моль) $AlBr_3$ и 62 *г* (0,5 моля) KBF_4 нагревают в той же самой установке в масляной бане при постепенном повышении температуры от 150 до 170° в течение 4 час. Образовавшийся BBr_3 конденсируют и подвергают фракционированной перегонке. Выход 37,6 *г* (30%), считая на KBF_4.

III. Синтез из элементов

$$B + 3Br = BBr_3$$
$$10{,}82 \quad 239{,}75 \quad 250{,}57$$

проводят в установке, изображенной на рис. 211. После наполнения кварцевой трубки *4* в пре-

делах нагреваемой зоны почти на полный ее диаметр рыхлым слоем «муассановского бора» в трубку помещают небольшое количество длинноволокнистого очень тщательно высушенного асбеста, не заполняя, однако, всего сечения трубки, и продвигают асбест вплоть до горячей зоны печи. Капельную воронку (кран и шлиф



Р и с. 211. Получение трехбромистого бора.
1—нормальные шлифы 14; *2*—нормальный шлиф 29. *3*—нагревательная печь; *4*—кварцевая трубка; *5*—сосуд с охлаждающим льдом; *6*—асбест.

которой смазаны расплывшимся фосфорным ангидридом) наполняют бромом наивысшей чистоты, перегнанным над концентрированной серной кислотой. Перед нагреванием весь воздух из установки вытесняют током высушенного водорода, свободного от примеси кислорода. Продолжая пропускать водород, медленно нагревают бор до 600°, при этом еще в течение длительного времени выделяется вода. Во время этого процесса высушивания приемник остается не подключенным и слой асбеста предохраняют от поглощения воды слабым нагреванием. Лишь после этого присоединяют приемник, повышают температуру до 700—750°, отключают водород при помощи имеющегося у кварцевой трубки крана и приливают бром. Асбест вызывает диспергирование брома, подаваемого в виде возможно малых капель, и способствует его равномерному испарению. Неравномерное или слишком интенсивное приливание брома обусловливает загрязнение им бромистого бора. BBr_3, конденсирующийся в приемнике, должен быть бесцветным или окрашенным в светложелтый цвет. Для очистки продукт перегоняют без доступа воздуха над ртутью.

При загрузке 40—50 *г* бора удается получить в течение 2—3 час. около 500 *г* BBr_3 (ср. также описание получения препарата «Бор», стр. 369).

Свойства. Т. пл.—46°; т. кип. 90,8°. $D^0$2,65. Бесцветная жидкость с высоким показателем преломления и большим коэффициентом расширения.

Галогениды бора легко подвергаются гидролизу при действии влаги воздуха. Они реагируют с многими донорами электронных пар, образуя координационные комплексы типа $R_3N—BX_3$.

Литература. I. и II. Lee Gamble E., Inorganic Syntheses, III, New York—London, 1950, p. 27.

III. Meyer Fr., Zappner R., Ber. dtsch. chem. Ges., 54, 551 (1921); Menzel H., неопубликованные опытные данные.

ТРЕХОКИСЬ БОРА

B_2O_3

СТЕКЛОВИДНАЯ B_2O_3

$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$$
$$123{,}68 \quad 69{,}64 \quad 54{,}06$$

Путем обезвоживания трижды перекристаллизованной из воды H_3BO_3 в платиновом тигле с постепенным повышением температуры до 200° в вакууме над фосфорным ангидридом получают B_2O_3 в виде белоснежной слабоспекшейся массы, которая в противоположность плавленому материалу, твердому как камень, легко растирается в порошок.

При плавлении продажной H_3BO_3 наблюдается окрашивание и лишь после нагревания в течение нескольких часов на паяльной горелке образуется бесцветный расплав B_2O_3.

Синоним. Борный ангидрид.

Свойства. Хрупкие стекловидные гигроскопичные куски; аморфное вещество. *D* 1,84. Царапает стекло. Т. пл. 294°.

Литература. Tiede E., Ragohs A., Ber. dtsch. chem. Ges., 55, 594 (1922). Tiede E., Wulff P., ibid., 56, 656 (1923).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ B_2O_3

Кристаллическую трехокись бора получают путем нагревания систем борной кислоты с 5—10%-ным содержанием воды в запаянной трубке. Полная кристаллизация достигается в течение 24 час. при 250°. Установлено, что только в присутствии HBO_2 (в модификации I), образующейся при медленном обезвоживании борной кислоты, можно вызвать кристаллизацию B_2O_3, причем эту кристаллизацию осуществляют в запаянной трубке при температуре ниже эвтектической точки смеси HBO_2 (модификация I) и B_2O_3, равной 235°. Т. пл. $450 \pm 2°$.

Литература. Culloch L. M., J. Am. Chem. Soc., 59, 2650 (1937); пат. США 2137058, 31. 7. 37; С., 1939, I, 2051.

ТРЕХСЕРНИСТЫЙ БОР (ТРИСУЛЬФИД БОРА)

B_2S_3

I. По Вёлеру, Девилю, Сабатье и Муассану, B_2S_3 образуется при нагревании аморфного бора в токе сухого сероводорода

$$\underset{21,64}{2B} + \underset{102,27}{3H_2S} = \underset{117,84}{B_2S_3} + 3H_2$$

Получение необходимого для этой реакции сухого сероводорода, свободного от примеси двуокиси углерода, осуществляется по методу Грюнерта (см. стр. 183, метод I). Для получения B_2S_3 пользуются, по Сливинскому, установкой, изображенной на рис. 212, через которую пропускают сухой водород до прекращения образования гремучего газа. После этого нагревают бор, находящийся в тугоплавкой стеклянной трубке, до красного каления и пропускают над ним ток сухого сероводорода. При этом струя газа захватывает с собой немного мелкокристаллического белого B_2S_3, причем вблизи места нагрева, в точке *1*, выделяется плавленый и по охлаждении прозрачный сульфид. Немного дальше от этого места, в точке *2*, осаждается фарфорообразный, а еще дальше, в точке *3*, прекрасно закристаллизовавшийся B_2S_3. Охлаждать зону возгонки не рекомендуется, так как в этом случае не происходит выделения хорошо образованных кристаллов. Вследствие непрерывного тока водорода во время реакции замедляется диссоциация сероводорода при высоких температурах и тем самым предотвращается образование B_2S_5. Приток газа регулируют таким образом, чтобы через реакционную трубку он проходил со скоростью около 3 *л/час*.

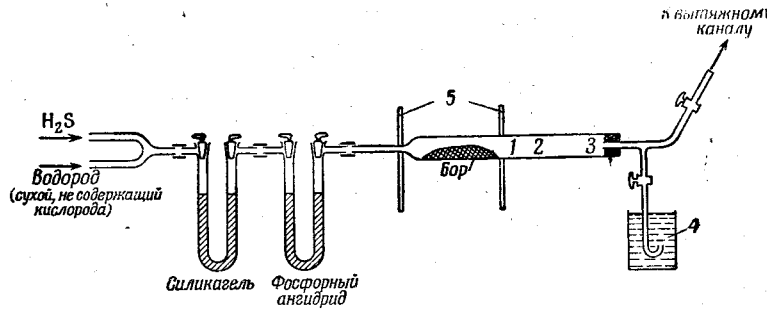


Рис. 212. Получение трехсернистого бора.

1—3—трехсернистый бор; *4*—устройство для испытания на гремучий газ; *5*—асбестовая изоляция.

II. Согласно Гофману, можно в качестве исходных материалов брать также ферробор и H_2S:

$$\underset{189,19}{B_2Fe_3} + \underset{102,27}{3H_2S} = \underset{117,84}{B_2S_3} + 3Fe + 3H_2$$

Чтобы получить хорошо кристаллизованный B_2S_3 над тонкоизмельченной массой борида, находящейся в трубке для сожжения, медленно пропускают хорошо высушенный H_2S. Процесс начинается при 200° и протекает энергично в пределах 300—400°. В конце трубки осаждаются белые пучки волосных кристаллов. Из стекловидных и аморфных налетов можно путем осторожного нагревания получить кристаллический B_2S_3. Этот простой и дешевый метод пригоден для получения больших количеств препарата.

Свойства. B_2S_3 имеет резкий сернистый запах; разлагается на влажном воздухе. Его можно получить в трех формах: 1) аморфная белая непрозрачная; 2) стекловидная прозрачная; 3) блестящие белые иглы. *D* 1,55. При нагревании он становится тестообразным и при 310° начинает плавиться. Все виды B_2S_3 разлагаются водой с образованием H_3BO_3 и H_2S.

Литература. I. Wöhler F., Deville S. C., Ann. chim. phys., (3) 52, 90 (1858); Liebigs Ann., **105**, 72 (1858); Sabatier P., C. R., 112, 862 (1891); Moissan H., ibid., 115, 205 (1892); Sliwinski S., диссертация, Dresden, 1944;

II. Hoffmann J., Z. anorg. Chem., **66**, 362 (1910).

АЗОТИСТЫЙ БОР (НИТРИД БОРА)

BN

$$\text{I.}\quad \underset{[69,64}{B_2O_3} + \underset{60,07}{H_2N\cdot CO\cdot NH_2} = \underset{49,66}{2BN} + CO_2 + 2H_2O$$

1 часть плавленой тонкоизмельченной B_2O_3 хорошо перемешивают с 1,5—2 частями мочевины и нагревают в прикрытом фарфоровом тигле, под конец до светлокрасного каления. Образовавшуюся легкую как бы спекшуюся массу тонко измельчают и промывают горячей водой, к которой для более быстрого осаждения BN добавляют несколько капель соляной кислоты, затем смесь отсасывают и осадок высушивают в сушильном шкафу. Выход не превышает 34%, так как B_2O_3 при накаливании испаряется.

II. $B_2O_3 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2O$
69,64 34,06 49,66

Смесь 1 части тонкоизмельченной B_2O_3 и 2 частей чистого $Ca_3(PO_4)_2$ обезвоживают в гессенском тигле путем нагревания. Таким образом удается обойтись без трудного процесса измельчения плавленной B_2O_3 и получить пористую смесь обоих компонентов. Через имеющееся в крышке тигля отверстие проходит доходящая до дна глиняная трубка, соединенная с источником газообразного аммиака. При нагревании тигля в пламени паяльной горелки через него пропускают аммиак в виде довольно сильной, но не слишком быстрой струи. Охлажденное содержимое тигля смешивают с небольшим количеством воды, смывают смесь в большой стакан, добавляют для растворения примененного фосфата соответствующее количество соляной кислоты, разбавляют водой и нагревают до кипения. После охлаждения оставшийся BN промывают водой, подкисленной соляной кислотой, с декантацией до тех пор, пока проба промывной воды не даст отрицательную реакцию на Ca и H_3PO_4, отсасывают, промывают водой и высушивают сначала на глине, затем в вакуум-эксикаторе. Выход 80—90% из расчета на взятое количество B_2O_3.

Оба метода (I и II) дают препарат, содержащий примесь нескольких процентов B_2O_3.

III. BN может быть получен из BBr_3 и жидкого NH_3, причем сначала образуется борамид, затем боримид и, наконец, при 750° BN:

$2BBr_3 + 6NH_3 = 2BN + 6HBr + 4NH_3$
501,14 102,18 49,66

В токе водорода к жидкому NH_3, взятому в избытке, приливают по каплям BBr_3. После испарения NH_3 белый остаток постепенно при пропускании сухого NH_3 нагревают до 750°. При этом получают особенно чистый BN в теоретически вычисленном количестве.

IV. $BCl_3 + NH_3 = BN + 3HCl$

Смесь газообразных водорода и BCl_3 смешивают при 600° в передней части кварцевой трубки с избытком NH_3 и подвергают полученную смесь в средней части трубки действию температуры, возрастающей с 500 до 1000°. По окончании разложения смесь нагревают еще в течение часа в токе NH_3 при 1000°. Степень чистоты BN составляет приблизительно 99,4%.

Свойства. Мол. вес 24,83. Белый легкий аморфный порошок, напоминающий на ощупь тальк; трудно растворим в воде; при кипячении медленно разлагается. *D* 2,34. Т. пл. > 2800°.

Литература. I. Darmstadt M., Liebigs Ann., **151**, 256 (1869).
II. Möser L., Eidmann W., Ber. dtsch. chem. Ges., **35**, 536 (1902).
III. Stock A., Holle W., Ber. dtsct. chem. Ges., **41**, 2095 (1908).
IV. Meyer Fr., Zappner R., Ber. dtsch. chem. Ges., **54**, 560 (1921).

БОРНАЯ КИСЛОТА

H_3BO_3

Продажная борная кислота должна быть для очистки перекристаллизована из кипящей воды.

Свойства. Триклинно-пинакоидальные чешуйки. Очень слабая кислота; pH в 0,1 *M* растворе равен 5,13. *D* 1,44. Растворимость сильно возрастает с повышением температуры:

Температура, °C	0	20	40	60	80	100
H_3PO_4 в 100 *г* воды, *г*	2,66	4,9	8,7	14,8	23,6	39,7

Борная кислота сильно летуча с парами воды.

ОРТОБОРАТ НАТРИЯ

Na_3BO_3

Ортоборат натрия образуется при взаимодействии B_2O_3 с Na_2CO_3 при температурах выше 680°.

$NaBO_2 + Na_2CO_3 = Na_3BO_3 + CO_2$
65,82 106,00 127,81 44,01

Благоприятный температурный интервал лежит между 700 и 950°.

Литература. Carrière E., Guiter H., Thubert F., Bull. Soc. chim. France, (5) **16**, 796 (1949).

МЕТАБОРНАЯ КИСЛОТА

HBO_2

$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O$
61,84 43,83 18,02

Метаборная кислота существует в трех модификациях.

ФОРМА III, Т. ПЛ. 176°

Получается многодневным нагреванием H_3BO_3 при 80—100° в струе высушенного воздуха или в сушильном шкафу до тех пор, пока аналитический состав не будет соответствовать формуле HBO_2; ее можно получить также из формы II путем обезвоживания в открытых сосудах; после плавления, мгновенного охлаждения и перекристаллизации образуется однородный продукт с т. пл. 176°.

Свойства. Белый, очень рыхлый порошок, который в противоположность форме I быстро кристаллизуется из растворов в виде ромбических кристаллов.

ФОРМА II, Т. ПЛ. 201°

При обработке вышеупомянутого продукта при 130° в открытом сосуде в сушильном шкафу, судя по литературным данным, дальнейшего обезвоживания не происходит, а происходит лишь переход модификации III в модификацию II. Однако, согласно новым опытам, установлено, что дальнейшая потеря воды все же происходит, поэтому модификацию III нужно нагревать в запаянной ампуле до 130—140°. Из рыхлого порошка образуется крупнозернистый порошок, состоящий из хорошо образованных, но мягких, легко раздавливаемых кристалликов моноклинной системы. Превращение требует нескольких дней.

ФОРМА I, Т. ПЛ. 236°

Ампулу с веществом формы II нагревают при 140° до наступления дальнейшего изменения. Кристаллы вещества II превращаются в неплотную спекшуюся массу. Отдельные кристаллы формы II расщепляются с образованием волокон и переходят в модификацию I; из общей массы выделяются отдельные геометрически прекрасно образованные ромбододекаэдры формы I, которые можно отделить путем выщелачивания водой окружающего их вещества.

Свойства. Наиболее устойчивая форма; кристаллизуется в кубической системе; процесс кристаллизации из растворов протекает очень медленно.

Литература. Kracek F. C., Morev G. W., Merwin H. F., Am. J. Sci., XXXV, A, 143 (1938).

МЕТАБОРАТ НАТРИЯ

$NaBO_2$

В системе $NaBO_2 - H_2O$ существуют гидраты $NaBO_2 \cdot 4H_2O$, $NaBO_2 \cdot 2H_2O$, $NaBO_2 \cdot 0{,}5H_2O$ и безводная соль $NaBO_2$.

Тетра- и дигидрат кристаллизуются из водных растворов, полугидрат получается путем осторожного разложения дигидрата, безводная соль—путем полного обезвоживания гидратов или при затвердевании расплава.

$NaBO_2 \cdot 4H_2O$

$$NaOH + H_3BO_3 + aq \rightarrow NaBO_2 \cdot 4H_2O$$
$$40{,}01 \quad 61{,}84 \qquad\qquad 137{,}90$$

I. Из эквивалентных количеств едкого натра (не содержащего карбоната) и борной кислоты, растворенных при нагревании и при необходимости еще разбавленных водой, выкристаллизовывается (после охлаждения и внесения затравки при помешивании) соль в виде хорошо фильтрующегося кристаллического шлама. Наоборот, из неподвижного раствора образуются прекрасные крупные кристаллы.

Для получения этого препарата необходимо обязательно пользоваться раствором едкого натра, не содержащим карбонатов; эту так называемую «маслянистую щелочь» получают, по Зеренсену, путем растворения «чистого для анализа» NaOH в равном по весу количестве воды; из концентрированной щелочи полностью выпадает весь Na_2CO_3. Щелочи дают отстояться в высоком цилиндре и отфильтровывают ее через пористую пластинку из иенского стекла от карбонатного шлама, защитив раствор от доступа двуокиси углерода. Фильтрат собирают снова в цилиндре и перед употреблением почти прозрачный раствор отстаивают еще в течение нескольких дней, пока самые мелкие еще взвешенные частицы Na_2CO_3 не осядут полностью на дно или не соберутся на поверхности. Из средней части столба жидкости можно отобрать совершенно прозрачную щелочь, не содержащую карбонатов.

В 100 *г* «маслянистой щелочи» (45%-ной), находящейся в сосуде с притертой пробкой, вносят 69,6 *г* H_3BO_3, разбавляют раствор 85 *г* воды и дают ему кристаллизоваться. Полученный путем отсасывания кристаллический шлам покрывают на нуче очень небольшим количеством ледяной воды и высушивают на глиняной тарелке. Хорошо образованные кристаллы содержат незначительные включения маточного раствора. В результате постепенного выделения этих включений первоначально блестящие грани кристаллов становятся мутными или даже влажными.

II. 100 *г* буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) растворяют при нагревании в 110 *г* 25%-ного раствора едкого натра; охлажденный раствор оставляют для выращивания крупных кристаллов путем медленной кристаллизации без доступа двуокиси углерода (например, в эксикаторе) или путем нарушения процесса кристаллизации вызывают в нем образование небольших отдельных кристаллов. При этом методе получения препарата кристаллический шлам следует непременно очистить после отсасывания от удерживаемого им маточного раствора, обогащенного щелочью. Для этого шлам обрабатывают водой.

Свойства. Кристаллизуется в триклинной системе в виде почти призматических кристаллов. Твердость по шкале Мооса 2 или 3. D 1,743. В воде при 0° легко растворяется 14% $NaBO_2$. Раствор сильно гидролизован. Давление пара насыщенного при 20° раствора 15,8 *мм* рт. ст.

Точка взаимного превращения донных веществ тетрагидрата и дигидрата 54°.

Литература. Menzel H., Schulz H., Z. anorg. Chem., 251, 167 (1943).

$NaBO_2 \cdot 2H_2O$

Тетрагидрат бората при комнатной температуре еще находится в равновесии со своим чистым раствором. Небольшие отклонения в отношении количеств борной кислоты и щелочи в сторону кислоты, вызываемые уже небольшим содержанием карбоната, не способствуют обязательно образованию чистого бората. Наоборот, как правило, наблюдается образование бората с содержанием буры; то же самое верно и для растворов с повышенным содержанием щелочи сверх соотношения $Na_2O : B_2O_3 = 1 : 1$ вплоть до содержания NaOH, равного приблизительно 32%. Однако в растворах, обладающих еще большей щелочностью, $NaBO_2 \cdot 2H_2O$ образует устойчивую донную фазу.

С другой стороны, устойчивый дигидрат выкристаллизовывается из своего чистого раствора при температуре выше 54°, т. е. выше точки перехода тетрагидрата в дигидрат.

$$\underset{381{,}47}{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} + \underset{80{,}02}{2NaOH} = \underset{407{,}36}{4NaBO_2 \cdot 2H_2O} + 3H_2O$$

I. 21 весовую часть 45%-ной щелочи смешивают с 10,5 частями $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и 4 частями воды и переводят смесь в раствор на кипящей водяной бане. При охлаждении в кристаллизаторе выпадает дигидрат в виде игл и плоских столбиков со скошенными узкими гранями, часто в виде двойников. Кристаллы, выделенные путем отсасывания (без доступа двуокиси углерода) на пористой стеклянной пластинке, ни в коем случае нельзя обрабатывать водой для отмывки остатка маточного раствора, иначе неизбежно немедленное затвердевание всего содержимого нуча с переходом в тетрагидрат. Нужно ограничиваться возможно более интенсивным отсасыванием и сильным отжиманием кристаллов между листами фильтровальной бумаги или на глиняных тарелках, причем, однако, последние остатки щелочного маточного раствора полностью удалить не удается. После этого соль окончательно высушивают в вакуум-эксикаторе над расплывшимся едким кали.

II. Ввиду того, что насыщенный раствор $NaBO_2 \cdot 2H_2O$, согласно опытам Блесдейла и Стенли, содержит при 60° 39% безводной соли, а чистый тетрагидрат содержит 47,73% $NaBO_2$, то дигидрат очень удобно получить из тетрагидрата:

$$\underset{137{,}90}{NaBO_2 \cdot 4H_2O} \rightarrow \underset{101{,}86}{NaBO_2 \cdot 2H_2O} + 2H_2O$$

Порцию тетрагидрата подвергают частичному расплавлению в запаянной ампуле из иенского стекла на водяной бане при 70°; нагревать до более высокой температуры не рекомендуется, так как при этом расплавы, отличающиеся высокой вязкостью, при охлаждении не будут кристаллизоваться спонтанно, а потребуют внесения затравки после вскрытия ампулы для кристаллизации. Затем ампулу медленно охлаждают до 60° и оставляют при этой температуре еще на несколько дней. После этого весь тетрагидрат оказывается превращенным в дигидрат; последний отсасывают на пористой стеклянной пластинке, окруженной нагревательной рубашкой с температурой 60°, сильно отжимают и досушивают в вакуум-эксикаторе над расплывшимся едким кали. Обработка осадка водой, нагретой до 60°, является ненужной, так как отношение $Na_2O : B_2O_3$ одинаково в донной фазе и в маточном растворе и равно такому же отношению для бората; кроме того, от этого уменьшился бы выход.

Еще один метод получения. Дигидрат можно получить в чистом виде путем изотермического обезвоживания тетрагидрата над соответствующими высушивающими веществами, как, например, над крепкой серной кислотой (2 части H_2SO_4 на 1 часть воды) или путем разложения в тензиометре.

Свойства. Кристаллизуется в триклинной системе (псевдомоноклинные кристаллы). D^{25} 1,905.

Литература. Menzel H., Schulz H., Z. anorg. Chem., 251, 167 (1943); Blasdale W. C., Slansky C. M., J. Am. Chem. Soc., **61**, 117 (1939).

$NaBO_2$ (БЕЗВОДНЫЙ)

I. Этот препарат получают путем осторожного и постепенного нагревания, спекания и последующего сплавления тщательно перемешанной эквимолекулярной смеси Na_2CO_3 и H_3BO_3, лучше всего в платиновом тигле или в платиновой чашке в электрической печи. Расплав следует осветлить и охладить; при этом он обычно затвердевает в кристаллическую массу без заметного переохлаждения и, что особенно важно, без проявления склонности к образованию стеклоподобной массы.

II. Путем постепенного разложения тетрагидрата в вакуум-эксикаторе с образованием полугидрата и полного обезвоживания последнего в вакууме над фосфорным ангидридом при 200° или непосредственным нагреванием до 500°.

По обоим методам, как видно по дебаеграммам, образуется та же самая кристаллическая безводная соль.

Свойства. Кристаллизуется в виде гексагональных призм. Т. пл. 965°. D 2,34. Растворим в воде; нерастворим в спирте и эфире.

Литература. Menzel H., Schulz H., Z. anorg. Chem., 251, 167 (1943); Coole S. S., Scholes S. R., Amberg C. R., J. Am. Cer. Soc., **18**, 58 (1935).

МОНОБОРАТ ЛИТИЯ

$LiBO_2 \cdot 8H_2O$

В системе $Li_2O \cdot B_2O_3 — H_2O$ при 30° кристаллизуются, согласно Дукельскому, а также, согласно неопубликованным исследованиям Шульце (Дрезден), наряду с $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$ главным образом еще $LiB_3O_5 \cdot 5H_2O$ (правда, с очень ограниченной областью существования) и, кроме того, трудно растворимый моноборат с весьма широким интервалом концентраций маточных растворов.

I. $$\underset{73,89}{Li_2CO_3} + \underset{123,68}{2H_3BO_3} = \underset{99,52}{2LiBO_2} + CO_2 + 3H_2O$$

Тщательно растертую смесь Li_2CO_3 и H_3BO_3 (в молярном соотношении 1 : 2) предварительно нагревают в платиновой чашке пламенем большой паяльной горелки до окончания выделения воды и двуокиси углерода, после чего спекшуюся массу измельчают и расплавляют в платиновой чашке при температуре 900-1000° до образования прозрачного расплава, который выливают в охлажденную никелевую чашку. Измельченный затвердевший продукт растворяют при кипячении в 600-700 *мл* воды и горячий почти насыщенный раствор отфильтровывают от примесей в воронке для горячего фильтрования, при необходимости еще немного упаривают, после чего оставляют при перемешивании для кристаллизации. После отделения первой порции кристаллов, которые необходимо высушить на воздухе на глиняных тарелках, из маточного раствора путем упаривания можно получить еще очень чистый продукт второй кристаллизации. Выход около 90%.

II. $$\underset{23,95}{LiOH} + \underset{61,84}{H_3BO_3} + 6H_2O = \underset{193,92}{LiBO_2 \cdot 8H_2O}$$

При применении LiOH (концентрацию необходимо определить путем титрования) его растворяют в горячей воде, причем содержащийся в смеси Li_2CO_3 не переходит в раствор. К смеси при нагревании добавляют небольшими частями H_3BO_3, количество которой должно быть меньше эквимолекулярного; при необходимости приливают еще некоторое количество воды. Концентрированный раствор $LiBO_2$ после горячего фильтрования обрабатывают так, как было указано в методе I.

Применение. $LiBO_2 \cdot 8H_2O$, легко получаемый по методу I или II, вследствие легко достижимой полной очистки его, соответствия химической формуле и высокому эквивалентному весу непосредственно применим в качестве вещества для установления титра в ацидиметрии или препарата для приготовления буферных растворов в щелочной области pH.

Свойства. Кристаллическая форма—тригональная. Т. пл. 47°. Растворимость при 25° 0,696 *моля/л*. Давление пара 10 *мм* рт. ст. (при 22°) для $LiBO_2 \cdot 8H_2O \rightarrow LiBO_2 \cdot 2H_2O$. $D^{14,7}$ 1,38.

Литература. Dukelski M., Z. anorg. Chem., **50**, 38 (1906); **54**, 45 (1907); Menzel H., ibid., **166**, 64 (1927).

МОНОБОРАТ КАЛЬЦИЯ

$Ca(BO_2)_2 \cdot 6H_2O$

$$\underset{275,80}{2NaBO_2 \cdot 4H_2O} + \underset{110,99}{CaCl_2} = \underset{233,84}{Ca(BO_2)_2 \cdot 6H_2O} + 2NaCl + 2H_2O$$

116,92

Имеющийся раствор $CaCl_2$ титруют для определения содержания растворенной соли и вычисляют необходимое количество $NaBO_2 \cdot 4H_2O$.

Так, например, 28,04 *г* раствора $CaCl_2$ с содержанием 4,33% кальция смешивают с 18,35 *г* метабората в 92,72 *г* воды. Смесь в ампулах (например, в склянках от перегидроля фирмы Мерка с притертыми пробками или в других очень хорошо закрывающихся склянках с притертыми пробками) встряхивают в течение недели в термостате сначала при 35°, затем при 30°. Постепенно происходит кристаллизация; путем внесения затравки в пробу раствора получают особенно красивые удлиненные шестиугольники. Кристаллы отсасывают на стеклянной пористой пластинке, температуру которой поддерживают на уровне 30°, короткое время обрабатывают их нагретой до 30° водой и интенсивно отсасывают досуха. Выход 5,76 *г* чистой соли, соответствующей формуле.

Свойства. Форма кристаллов—тетрагональная, напоминающая простые формы циркона или ксенотима. Спайности в кристаллах не наблюдается. Растворимость при 30° 0,25 *г* в 100 *мл*.

Литература. Vant'Hoff J., Ber. Berl. Akad., 1906, 568, 690; 1907, 652; Menzel H., неопубликованные опытные данные.

ТЕТРАБОРАТ НАТРИЯ

$Na_2B_4O_7$

Тетраборат натрия в виде соединений с различной степенью гидратации (дека-, пента-, тетра-, ди- и моногидраты и безводная соль) является как в технике, так и в лаборатории самой важной из всех борнокислых солей. В продаже имеется кристаллическая бура [Natrium biboricum crystallisatum ($\cdot 10H_2O$)] и безводная соль, обезвоженная или плавленая в виде Borax ustus, или fusus, или Natrium biboricum ustum, или fusum.

Декагидрат в качестве препарата высшей степени очистки, состав которого строго соответствует химической формуле, применяют в лаборатории как вещество для установления титра и как составную часть буферных смесей; этот гидрат был использован и при определении атомного веса бора.

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

(Получение буры наивысшей чистоты, соответствующей формуле и применяющейся в качестве вещества для установления титра).

Хороший продажный препарат трижды перекристаллизовывают из воды и высушивают до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над соответствующей системой тензиметрического буфера. Высушивание влажной соли на воздухе в данном случае рекомендовать нельзя, так как при этом соль может легко поглотить небольшие количества двуокиси углерода. Буферная тензиметрическая система предназначена для испарения маточного раствора, удерживаемого кристаллами, но без разложения декагидрата с образованием пентагидрата. Для наполнения эксикатора прежде рекомендовали расплывшийся $NaBr \cdot 2H_2O$ (относительное давление пара около 60%). В соответствии с новыми данными более надежной является система, состоящая из твердого хлористого натрия и сахарозы и их насыщенного раствора. Соответствует ли содержание воды формуле с 10 молями воды (47,21%), проверяют путем обезвоживания пробы (в платиновом тигле на водяной бане, затем в сушильном шкафу при 200° и, наконец, в электрической печи при 700—800°).

Испытание на содержание примесей производится по Н. Шоорлю (И. М. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, Практика объемного анализа, Госхимиздат, 1932).

Содержание нерастворимых примесей. Раствор 5 *г* соли в 45 *мл* воды должен быть прозрачным и бесцветным (1 : 10 000 или 0,01%).

Содержание хлорида. 10%-ный раствор должен давать с азотной кислотой и нитратом серебра не бо́льшую опалесценцию, чем соответствующая опалесценция 5 *мг* хлора в 1 *л* (0,005%).

Содержание сульфата. 10%-ный раствор не должен давать осадка с уксусной кислотой и хлористым барием даже после стояния в течение получаса (1 : 10 000 или 0,01%).

Содержание кальция. 10%-ный раствор не должен давать мути с оксалатом аммония даже после охлаждения (1 : 10 000 или 0,01%).

Содержание магния. Раствор 1: 20 не должен давать микрокристаллического осадка при обработке его аммиаком и фосфатом даже после 24-часового стояния (0,002%).

Содержание калия. 5 *см*^{3} раствора 1 : 20 не должны давать мути с 0,5—1 *мл* 4—6 н. уксусной кислоты, 5 *мл* нитрита кобальта и 5 *мл* этилового спирта.

Содержание воды. 10 *г* буры должны после высушивания и плавления терять в весе не больше 4,722±0,001 *г* (1 : 10 000 или 0,01%). Если бура высушена надлежащим образом, то можно обойтись и без этого кропотливого определения воды (ср. выше).

Свойства. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Эквивалентный вес 190,72. Крупные бесцветные, прозрачные кристаллы, выветривающиеся на сухом воздухе с поверхности; при нагревании до 350—400° переходят в $Na_2B_4O_7$. Т. пл. 878°.

Растворимость:

Температура °С	0	20	40	60	80	100
$Na_2C_4O_7$ в 100 *г* воды	1,04	2,52	6,30	19,8	30,6	52,2

Литература. Menzel H., Z. anorg. Chem., **224**, 10, (1935).

$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$

$$\underset{381,47}{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} \rightarrow \underset{291,36}{Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O} + aq$$

Пентагидрат долгое время считался устойчивой донной фазой растворов тетрабората при температурах выше 60°. Лишь исследованиями Менцеля и его сотрудников было установлено, что начиная с 58,2° устойчивую фазу образует тетрагидрат (встречающийся в виде минерала кернита) и что пентагидрат во всей области его существования является метастабильным. Однако спонтанное образование тетрагидрата в нижней части области его устойчивости, простирающейся до 130°, чрезвычайно сильно затруднено; поэтому-то и выкристаллизовывается преимущественно пентагидрат, который, несмотря на его метастабильность, может быть получен без особых затруднений.

I. Насыщенный при температуре около 90° раствор буры упаривают в бане при 65—70° в токе сухого воздуха в течение нескольких дней; при этом получаются хорошо образованные довольно крупные кристаллы пентагидрата, которые при той же температуре интенсивно отсасывают на нагретом нуче и возможно лучше высушивают между листами фильтровальной бумаги.

II. В виде мелких кристаллов пентагидрат можно получить путем постепенного внесения тонкоизмельченного декагидрата в насыщенный раствор буры при температуре выше 70°; при этом переход в пентагидрат протекает быстро и его легко можно проследить на небольших пробах кристаллического шлама при помощи микроскопа, так как обе кристаллические фазы (моноклинные призмы декагидрата и октаэдроподобные тригональные формы пентагидрата) можно морфологически легко отличить друг от друга. После отсасывания и сильного отжимания на нагретом нуче кристаллическую кашицу высушивают на воздухе на глиняных тарелках. Путем хранения над соответствующим тензиметрическим буфером, например над $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ в смеси с насыщенным раствором той же соли, можно строго отрегулировать состав таких препаратов в соответствии с формулой пентагидрата.

Свойства. Эту соль называют ювелирной бурой, или, что неправильно, октаэдрической бурой. Точка перехода пентагидрата в дигидрат 88° при 10 *мм* рт. ст. Т. пл. 140°. *D* 1,81. Кристаллизуется в виде тригонально искаженных октаэдров. Тверже обыкновенной буры.

Литература. Menzel H., Zur Kenntnis der Borsäure und Borsauren Salze; Z. anorg. Chem., 224, 14 (1935).

$Na_2B_4O_7$ (БЕЗВОДНАЯ БУРА)

Безводный тетраборат натрия получают путем нагревания соли, содержащей воду, до 400° и выше; он выпадает из вспучивающейся массы сначала в аморфном виде, однако при длительном выдерживании в температурных пределах 450—500° очень постепенно, а при 600—650° быстрее и полнее переходит в кристаллическую форму.

Свойства. Мол. вес 201,27; D 2,36. Расплавленный безводный тетраборат затвердевает при быстром охлаждении с образованием сравнительно устойчивого твердого стекла. При расстекловывании переохлажденных плавов безводного тетрабората в некоторых случаях удается выкристаллизовать три модификации, рентгеноскопически отличающиеся друг от друга. При внесении затравок или помешивании расплавленной соли получают форму с т. пл. 738 ± 4° (форму B); при спонтанной кристаллизации обыкновенно образуется форма A с т. пл. 710° или форма C с т. пл. 663 ± 3°. Иногда в продукте расстекловывания можно обнаружить сразу две модификации.

Литература. Kolthoff J. M., J. Am. Chem. Soc., 48, 1447 (1926); Menzel H., Z. anorg. Chem., 224, 19 (1935).

$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ (ИСКУССТВЕННЫЙ КЕРНИТ)

Искусственное получение тетрагидрата еще много лет после сравнительно позднего открытия месторождений соответствующего минерала считалось чрезвычайно затруднительным и зависящим от невыясненных еще обстоятельств; сейчас, однако, его можно осуществить без труда путем нагревания навесок $Na_2B_4O_7$, содержащих в среднем 6—10 молей воды, до температуры 110—120° за счет необратимого превращения донной фазы пентагидрата в тетрагидрат. Выше 130° обыкновенно наблюдаются кристаллические фазы, отклоняющиеся от этого состава; начиная от температуры 100° и ниже скорость упомянутого выше превращения уменьшается настолько, что процесс требует многих дней и недель, в то время как в интервале температур 120—110° превращение заканчивается в течение 24 час.

$$\underset{381,47}{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} + \underset{291,36}{Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O} \rightarrow \underset{273,35}{\rightarrow Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O}$$

Два закрытых сосуда, содержащих смесь равных частей пентагидрата и декагидрата (запаянные ампулы или склянки с хорошо притертыми пробками), оставляют стоять приблизительно на 24 часа один при 110°, другой при 120°. Из частично расплавленных систем выкристаллизовывается синтетический кернит в виде хорошо образованных характерных отдельных кристаллов. Для его выделения рекомендуется поставить ампулы в той же нагревательной бане на время кверху дном, чтобы маточный раствор возможно лучше стекал с кристаллической фазы; после этого сосуды открывают, кристаллы из них выламывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Если ампулу с самого начала встряхивать в нагревательной бане, получаются значительно более мелкие кристаллы, которые, однако, отличаются гораздо более правильными формами. Такие кристаллы можно подвергнуть очень быстрому отсасыванию в нуче, нагретом до 100° или выше. Обрабатывать кристаллы горячей водой не рекомендуется, во-первых, ввиду возможных изменений состава, во-вторых, вследствие неизбежных потерь в результате растворения и, в-третьих, во избежание кристаллизации пентагидрата при температуре ниже 100°.

Свойства. Кристаллизуется в форме моноклинных призм. Независимо от анализа или рентгенограммы тетрагидрат можно отличить путем простого раздавливания кристаллов, например между двумя предметными стеклами, по чрезвычайно заметно выраженной спайности вдоль волокон. Твердость около 2,5. D 1,908. Растворимость: до 58,2° не стабильная; при 60° 14,8%; при 100° 25,5%.

Точка перехода декагидрата в тетрагидрат 58,2°.

Литература. Menzel H., Schulz H., Z. anorg. Chem., 245, 157 (1941).

ТЕТРАБОРАТ АММОНИЯ

$(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$

Из боратов аммония, согласно обстоятельным исследованиям Сборджи и его сотрудников, при всех температурах между 0—90° встречаются один тетраборат и один пентаборат с одинаковой степенью гидратации; оба эти бората отличаются сравнительно широким интервалом существования:

$$\underset{247,36}{4H_3BO_3} + \underset{34,06}{2NH_3} = \underset{263,44}{(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O} + \underset{18,00}{H_2O}$$

Эту соль получают путем медленной кристаллизации теплого раствора 24 *г* H_3BO_3 в 110 *г* 15%-ного NH_3 и 25 *мл* воды. После высушивания на глиняных тарелках над солью наблюдается заметное давление пара NH_3; поэтому первоначально прозрачные кристаллы скоро мутнеют с поверхности.

Свойства. Кристаллизуется в тетрагональной системе.

Литература. Sborgi U., Atti Accad. Lincei, (5) 21, 853 (1912); 22, 90 (1913); Sborgi U., Ferri L., ibid., 31, 570 (1922); Menzel H., Kretzschmar W., Z. anorg. Chem., 166, 81 (1927).

ПЕНТАБОРАТ НАТРИЯ

$NaB_5O_8 \cdot 5H_2O$

$$\underset{381,47}{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} + \underset{61,84}{H_3BO_3} = \underset{295,20}{NaB_5O_8 \cdot 5H_2O} + NaOH + 6H_2O$$

В интервале 0—60° в качестве донной фазы в растворе образуется пентагидрат пентабората. При получении этой соли часто вместо нее образуются другие кристаллические формы, содержащие больше или меньше 5 молей B_2O_3 на 1 моль Na_2O; это, несомненно, зависит от сравнительно узкого интервала существования пентабората в тройной системе и высокой растворимости пентабората по сравнению с растворимостью буры и борной кислоты; кроме того, значение имеет еще склонность кристаллических фаз буры и борной кислоты образовывать метастабильные растворы, или даже метастабильную точку перехода: бура—борная кислота, в интервале существования пентабората, с которым они граничат с обеих сторон.

34 *г* буры и 34 *г* H_3BO_3 растворяют в 140 *г* воды при 60—70°; раствор при энергичном перемешивании охлаждают до 25° и при этой температуре оставляют стоять для кристаллизации. После декантирования смесь интенсивно отсасывают, наслаивают на нее на короткое время ледяную воду и снова сильно отсасывают до полного удаления маточного раствора. Остаток оставляют стоять с двойным количеством абсолютного спирта в течение 5 час., затем отсасывают, промывают спиртом, отжимают на глиняной тарелке и после высушивания на воздухе анализируют. Выход 35,5%.

Свойства. Кристаллизуется в виде кососрезанных призм. Растворимость при 0°: 9,24 *г* в 100 *г* раствора.

Литература. Blasdale W.C., Slansky C.M., J. Am. Chem. Soc., **61**, 917 (1939); Menzel H., Z. anorg. Chem., **164**, 52 (1927); Rosenheim A., Leyser F., ibid., **119**, 24 (1921).

ПЕНТАБОРАТ АММОНИЯ

$NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$

Пентаборат аммония получают из горячего раствора 18 *г* H_3BO_3 в 30 *г* воды и 11 *г* 15%-ного аммиака (отношение: 1 моль NH_3 на 3,5 моля H_3BO_3). Из этого раствора препарат выкристаллизовывается при медленном охлаждении в виде ромбических бипирамид, изоморфных с пентаборатом калия. Мол. вес 272,20.

Литература. Atterberg, Sv. Akad. Handl., **13**, 16 (1874); Sborgi U., Ferri L., Atti Accad. Lincei, (5) **31**, 570 (1922); Menzel H., Z. anorg. Chem., **166**, 82 (1927).

ПЕРБОРАТ НАТРИЯ

$NaBO_3 \cdot 4H_2O$

Перборат натрия получают в химически чистом виде, по Танатару, действием H_2O_2 на щелочной раствор буры:

$$\underset{381,47}{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} + \underset{136,08}{4H_2O_2} + \underset{80,02}{2NaOH} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{615,60}{4NaBO_3 \cdot 4H_2O}$$

38,14 *г* буры растворяют вместе с 8 *г* NaOH в 40 *г* воды и к раствору приливают раствор 45 *г* пергидроля в 225 *г* воды. Из смеси выделяется после некоторого стояния в кристаллическом виде перборат натрия, который после отсасывания промывают холодной водой, а затем спиртом и эфиром.

Свойства. Мол. вес 153,88. Кристаллизуется в виде крупных прозрачных моноклинных призм. При плавлении разлагается. Растворимость: 1,17 *г* в 100 *г* воды при 20°.

Состав соли может быть изображен формулой $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$.

Литература. Tanatar S., Z. phys. Chem., **26**, 132 (1899); Меликов П., Писаржевский Л., Ber. dtsch. chem. Ges., **31**, 678 (1898); Z. anorg. Chem., **18**, 59 (1898); Girsewald C., герм. пат. 204279, Kl. 12i, Gr. 16 (1907).

ПЕРБОРАТ ЛИТИЯ

$LiBO_3 \cdot 2H_2O$

$$\underset{193,92}{LiBO_2 \cdot 8H_2O} + \underset{34,02}{H_2O_2} = \underset{101,80}{LiBO_3 \cdot 2H_2O} + 7H_2O$$

20 *г* $LiBO_2 \cdot 8\,H_2O$ и 17 *г* пергидроля растворяют в 120 *г* воды (исходное молярное отношение $LiBO_2 : H_2O_2 = 1 : 1{,}5$; раствор приблизительно 1 *М* по H_2O_2 и 0,7 н. по $LiBO_2$). Смесь охлаждают до 0° и через несколько часов осаждают двойным количеством спирта, охлажденного до 0°. Из эмульсии молочного вида выпадает после однодневного стояния в ледяном шкафу вязкая маслянистая донная фаза, которую после сливания водного раствора не удается быстро перевести в твердое состояние ни путем глубокого охлаждения, ни путем покрытия ее слоем охлажденного до 0° спирта. Однако после стояния при комнатной температуре в течение нескольких суток при частом перемешивании фарфоровым шпателем и многократной смене покрывающего слоя спирта масса затвердевает и через 8 суток, наконец, претерпевает сплошную кристаллизацию. После этого донную фазу можно отсосать, растереть под

слоем спирта и окончательно высушить на воздухе на глиняной тарелке.

Свойства. Легко растворим в воде (можно получить раствор с концентрацией выше 1,5 *М*).

Состав соли может быть также изображен формулой $LiBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$.

Литература. Menzel H., Z. anorg. Chem., **167**, 198 (1927); Gmelins Handb. d. anorg. Chem., Lithium, (1927), S. 222.

ПЕРБОРАТ АММОНИЯ

$NH_4BO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$

Перборат аммония получают путем растворения 12,4 *г* перекристаллизованной H_3BO_3 в 250 *мл* 3%-ной H_2O_2. К раствору добавляют 25 *г* 15%-ного раствора NH_3 и осаждают перборат аммония путем приливания двойного объема спирта. Выход около 15 *г* соли, которую в течение 2 суток сушат на глиняной тарелке на воздухе; под конец она приблизительно соответствует формуле $NH_4BO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$.

Свойства. Мол. вес. 85,86. Не отличается большой устойчивостью; при лежании на воздухе медленно выделяет аммиак и кислород.

Литература. Menzel H., Kretzschmar W., Z. anorg. Chem., **167**, 214 (1927).

ПЕРБОРАТ МАГНИЯ

$Mg(BO_3)_2 \cdot 7H_2O$

Перборат магния можно получить из расплавов солей, содержащих кристаллизационную воду, а также из водных растворов.

$$\underset{246,53}{MgSO_4 \cdot 7H_2O} + \underset{307,80}{2NaBO_3 \cdot 4H_2O} =$$
$$= \underset{268,10}{Mg(BO_3)_2 \cdot 7H_2O} + \underset{144,16}{8H_2O} + \underset{142,06}{Na_2SO_4}$$

1 моль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ смешивают с 2 молями $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, плавят их при 65—70° на водяной бане и в течение некоторого времени непрерывно перемешивают при той же температуре. При этом реакция протекает количественно с образованием $Mg(BO_3)_2 \cdot 7H_2O$ и сульфата натрия, который отмывают водой.

Свойства. Белое аморфное трудно растворимое или даже совершенно нерастворимое в воде вещество. При нагревании в вакууме его можно частично обезводить.

Литература. Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8 Aufl., Magnesium (B), S. 298 (1939).

СТЕКЛО ЛИНДЕМАНА (БОРАТ ЛИТИЯ-БЕРИЛЛИЯ)

14,4 *г* Li_2CO_3, 6,44 *г* $Be(OH)_2$ и 50 *г* H_3BO_3 смешивают, смесь измельчают в тонкий порошок и плавят в платиновом тигле до полного вытеснения всей двуокиси углерода и получения однородного и прозрачного расплава. Расплав выливают в предварительно нагретую до 600° графитовую форму и в течение ночи дают ему остывать в электрической муфельной печи с 600° до комнатной температуры.

Применяется для изготовления окошек для выхода рентгеновских лучей, а также для препаратодержателей (палочек и трубочек) при рентгенографии веществ, чувствительных к действию воздуха.

Свойства. Очень проницаемо для мягких рентгеновских лучей. Обрабатывается так же, как и силикатные стекла. Температура размягчения довольно низкая. Стекло Линдемана несколько чувствительно к действию влаги воздуха и его следует всегда хранить в эксикаторе.

Литература. Schleede A., Wellmann M., Z. Kristallogr., (A) **83**, 148 (1932); Menzel H., Sliwinski S., Z. anorg. Chem., 249, 357 (1942).

ФОСФАТ БОРА

BPO_4

$$\underset{61,84}{H_3BO_3} + \underset{97,99}{H_3PO_4} = \underset{105,79}{BPO_4} + 3H_2O$$

I. Тщательно смешанные эквивалентные количества H_3BO_3 и H_3PO_4 реагируют друг с другом при нагревании до 80—100° с выделением воды. Образовавшееся аморфное вещество при нагревании до белого каления переходит в кристаллическую модификацию.

II. BPO_4 образуется также в виде белой пористой массы при нагревании H_3BO_3 с $(NH_4)_3PO_4$ при 1000° до постоянного веса.

III. BPO_4 образуется при упаривании водного раствора борной кислоты с фосфорной кислотой на водяной бане в эквимолекулярных количествах, например 15,46 *г* H_3BO_3 и 36,63 *г* 68%-ной H_3PO_4. После 2-часового нагревания при 1000° явственно различимы кристаллические грани.

Свойства. Трудно растворим в воде, не гигроскопичен, нерастворим в разбавленных кислотах, растворим в едких щелочах, устойчив к прокаливанию. Кристаллизуется в тетрагональной системе.

Литература. I. Vogel A., Z. Chem., Pharm., **1870**, 125; Meyer G., Ber. dtsch. chem. Ges., 22, 2919 (1889).

II. Aschmann C., Chem. Ztg., **40**, 960 (1917); C., **1917**, I, 446;

III. Gruner E., Z. anorg. Chem., **219**, 181 (1934).

АРСЕНАТ БОРА

$BAsO_4$

$$\underset{123,68}{2H_3BO_3} + \underset{229,82}{As_2O_5} = \underset{299,48}{2BAsO_4} + 3H_2O$$

Арсенат бора получают аналогично фосфату бора путем выпаривания досуха эквивалентных

количеств H_3BO_3 и As_2O_5, например 30,9 *г* H_3BO_3 и 73,1 *г* As_2O_5 (78%). Содержание мышьяка в примененном препарате As_2O_5 устанавливают предварительно по Кольтгофу.

Свойства. Белая пористая масса. Кристаллизуется по тому же типу, как и BPO_4.

Литература. Gruner E., Z. anorg. Chem., **219**, 181 (1934); Schulze G. E., Naturwiss., **21**, 512 (1933).

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР БОРНОЙ КИСЛОТЫ

$B(OCH_3)_3$

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH = B(OCH_3)_3 + 3H_2O$$
$$61{,}84 \quad 96{,}12 \quad 103{,}91 \quad 54{,}06$$

Метиловый эфир борной кислоты получают путем нагревания буры или H_3BO_3 с CH_3OH в присутствии концентрированной соляной или серной кислоты в качестве водоотнимающего средства. Опыт показывает, что следует брать только половину вычисленного количества кислоты; это, повидимому, обусловлено тем, что другая половина ее не принимает участия в реакции и поэтому не оказывает влияния на выход. Для отделения образовавшегося сложного эфира от избытка взятого спирта реакционную смесь оставляют над хлористым кальцием. При этом образуются два слоя; из нижнего регенерируют спирт, из верхнего выделяют чистый $B(OCH_3)_3$ путем фракционированной перегонки.

Другой метод получения. Из BCl_3 и спирта или фенола можно получить $B(OCH_3)_3$ в соответствии со следующим уравнением:

$$BCl_3 + 3CH_3OH = B(OCH_3)_3 + 3HCl$$
$$117{,}19 \quad 96{,}12 \quad 103{,}91 \quad 109{,}41$$

[J. prakt. Chem., (2) **18**, 392 (1878)].

Свойства. Прозрачная, как вода, жидкость приятного запаха; горит зеленым пламенем. Т. кип. 68,7°.

Литература. Хотинский Е., Пуфо С., Укр. хим. журн., 4, 13—8; E. J. du Pont Nemours and Co, пат. США 225354, 10.6.39.

Гидриды бора (бораны)

Литература. Stock A., Kuss E., Ber. dtsch. chem. Ges., **56**, 789 (1923); Wiberg E., Z. anorg. Chem., **173**, 199 (1928); Burg A. B., Schlesinger H. I., J. Am. Chem. Soc., **53**, 4321 (1941); Stock A., Martini H., Sütterlin W., Ber. dtsch. chem. Ges., **67**, 396 (1934); Stock A., Sütterlin W., ibid., **67**, 407 (1934).

Сводка новых работ относительно гидридов бора: Wiberg E., Ber. dtsch. chem. Ges., **69**, 2816 (1936).

Аминопроизводные BH_3: Wiberg E., Bolz A., Bucheit P., Z. anorg. Chem., **256**, 285 (1948); **257**, 131 (1948); Wiberg E., Wasserstoffverbindungen, Naturforsch., Medizin in Deutschland, 1939—1946 (FIAT-Review) **23**, 126.

$B_3N_3H_6$: Wiberg E., Bolz A., Ber. dtsch. chem. Ges., **73**, 73, 209 (1940); Wiberg E., Hertwig K., Z. anorg. Chem., **255**, 141 (1947); Wiberg E., Bolz A., Z. anorg. Chem., **256**, 177 (1948).

Боралкилы

$B(CH_3)_3$ можно получить:

I. Путем введения в реакцию газообразного BF_3 с магнийорганическими соединениями [E. Krause, R. Nitsche, Ber. dtsch. chem. Ges., 54, 2784 (1921)].

II. Действием газообразного BCl_3 на пары цинкметила.

III. Действием эфиров борной кислоты на цинкметил [E. Wiberg, W. Ruschmann, Ber. dtsch. chem. Ges., **70**, 1583 (1937); J. Goubeau, Borverbindungen, Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), **28**, 226.

АЛЮМИНИЙ

Г. БОММЕР

ГИДРИД ЛИТИЯ-АЛЮМИНИЯ (ЛИТИЙ-АЛЮМИНИЙ-ГИДРИД) $LiAlH_4$

$$4LiH + AlCl_3 = LiAlH_4 + 3LiCl$$
$$31{,}80 \quad 133{,}34 \quad 37{,}91 \quad 127{,}20$$

а) В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой с ртутным затвором, содержащую раствор 3,05 *г* (0,08 моля) $LiAlH_4$ [небольшие количества его для возбуждения реакции получают по методам, указанным в п. (б)], к 30 *мл* эфира добавляют избыток LiH (23,5 *г*, т. е. 2,96 моля), и смесь недолго перемешивают. После разбавления новой порцией эфира (200 *мл*) к этой смеси приливают по каплям раствор 71,2 *г* (0,534 моля) $AlCl_3$ в 300 *мл* эфира с такой скоростью, чтобы жидкость непрерывно кипела. Для завершения реакции смесь еще недолго перемешивают и для повышения выхода и получения более чистого продукта оставляют стоять на некоторое время. Избыток LiH и образовавшийся LiCl отфильтровывают в атмосфере азота на пористой стеклянной пластинке и фильтрат упаривают при атмосферном давлении до консистенции густого сиропа. Наконец, последние остатки эфира отгоняют в вакууме при 70°. При необходимости дальнейшей переработки можно обойтись и без этого упаривания. Выход 85%.

б) Получение небольшого количества $LiAlH_4$, необходимого для возбуждения главной реакции, можно осуществить двумя методами, несколько отличающимися друг от друга.

1. 2,7 *г* $AlCl_3$ смешивают с 4 *г* тонкоизмельченного LiH (шестикратным избытком) в атмосфере сухого азота в круглодонной колбочке со шлифами. Из колбы эвакуируют воздух и при внешнем охлаждении жидким азотом конденсируют на поверхности смеси приблизительно 15 *мл* эфира (безводного и не содержащего перекисей!). После извлечения колбы из жидкого азота начинается реакция, сопровождающаяся постепенным разогреванием. Ее можно регулировать путем нового охлаждения жидким азотом. Через 5 мин. реакция заканчивается. Со значительными количествами исходных веществ эту реакцию проводить не следует в связи с тем, что иногда она протекает слишком бурно.

2. 7 *г* тонкоизмельченного LiH смешивают в полулитровой колбе в атмосфере азота с 15,96 *г* $AlCl_3$ и затем к смеси добавляют 150 *мл* диоксана, в результате чего температура возрастает до 50°. Смесь кипятят в течение получаса с обратным холодильником, охлаждают, разбавляют 135 *мл* эфира и вновь кипятят 3 часа с обратным холодильником. Дальнейшая переработка осуществляется в обоих случаях так же, как это описано для главной реакции [см. выше п. а].

Если в начале главной реакции не добавлять в качестве возбудителя готовый $LiAlH_4$, то реакция либо совсем не идет, либо, если она происходит, скорость ее внезапно возрастает до взрывоподобной. Эту реакцию следует обязательно проводить без доступа двуокиси углерода; иначе при выпаривании могут произойти взрывы. В связи с этим следует обращать особое внимание на то, чтобы эфир не содержал примеси двуокиси углерода. Поскольку присутствующая влага может вызвать сильный гидролиз, прибор необходимо тщательно высушить. Все работы лучше всего проводить в атмосфере азота, не содержащего двуокиси углерода. LiH необходимо возможно тщательнее измельчать в атмосфере азота; при выполнении этого требования достигается равномерное течение реакции. Для получения хорошего выхода важно, чтобы эфир не содержал перекисных соединений и был абсолютно сухим. Высушивания над хлористым кальцием и металлическим натрием недостаточно. Эфир следует обезвоживать действием гидрида натрия или кальция.

Для получения эфирного раствора $AlCl_3$ (препарат $AlCl_3$, бедный железом) медленно при охлаждении и перемешивании вводят в эфир. $FeCl_3$ понижает выход $LiAlH_4$. Чистый эфирный раствор $LiAlH_4$, защищенный от действия влаги и двуокиси углерода, устойчив в течение продолжительного времени.

Литература. Finholt A. E., Bond A. C., Schlesinger H. J., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1200 (1947); Mahe J., Rollet J., Willemart A., Bull. soc. chim. France, Mém., (5) **16**, 481 (1949).

ОДНОФТОРИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ (МОНОФТОРИД АЛЮМИНИЯ) AlF

$$AlF_3 + 2Al \rightleftarrows 3AlF_{газ}$$
$$83{,}97 \quad 53{,}94 \quad 137{,}91$$

При реакции металлического алюминия с AlF_3 образуется низший фторид состава AlF.

Наряду с улетучиванием образующегося AlF происходит и небольшая возгонка самого AlF_3; эта возгонка проявляется тем сильнее, чем ниже температура. При конденсации монофторид распадается на металл и трифторид.

Для получения этого препарата пользуются кварцевой трубкой (рис. 213) с пришлифованной пробкой. В пробку впаяна охлаждающая трубка, в которой циркулирует вода. При помощи шлифа кварцевая трубка присоединена к ртутному насосу. Правая часть трубки находится в электрической печи; температура измеряется на внешней стенке кварцевой трубки

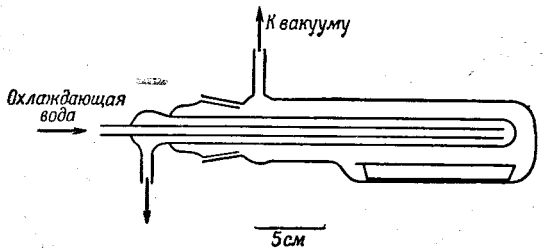


Рис. 213. Получение однофтористого алюминия.

при помощи термопары. В корундовую лодочку вносят тщательно приготовленную смесь крупнозернистого порошка алюминия (99,9%-ного), взятого в избытке, с безводным AlF_3, полученным, по Бильцу и Ральфсу, путем термического разложения $(NH_4)_3AlF_6$ в токе водорода приблизительно при 500°. При нагревании прибора, в котором создают высокий вакуум, на охлаждающей трубке образуется возгон, который при 650—670° окрашен в черный цвет, а при 750°—бесцветен. Анализ возгона показывает молярное отношение Al : F=1 : 1,3. При повторной обработке возгона избытком алюминия результаты анализа оказываются очень близкими к формуле $AlF_{1,0}$.

По тому же методу, действуя металлическим алюминием на Al_2S_3 при 1300°, или на Al_2Se_3 при 1200°, можно получить газообразные монохалькогениды, соответствующие формулам Al_2S и Al_2Se [W. Klemm, K. Geiersberger, B. Schaeler, H. Mindt, Z. anorg. Chem., 255, 287 (1948)]. Относительно существования газообразных моногалогенидов алюминия см. W. Klemm, E. Voss, K. Geiersberger, Z. anorg. Chem., 256, 15 (1948). Таким образом, возможно путем отгонки в виде моногалогенидов отделение алюминия от железа и других составных частей алюминиевых сплавов.

Литература. Klemm W., Voss E., Z. anorg. Chem., 251, 233 (1943); Biltz W., Rahlfs E., ibid., 166, 370 (1927).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ (ТРИХЛОРИД АЛЮМИНИЯ)

$AlCl_3$

$$Al + 3HCl = AlCl_3 + 1^1/_2H_2$$
$$27{,}97 \quad 109{,}41 \quad 133{,}34$$

I. Возможно более широкую трубку из тугоплавкого стекла (диаметром 3,5—4 *см*) присоединяют при помощи пробки к широкогорлой банке для порошков таким образом, чтобы конец трубки почти не входил в банку за пределы пробки. Во второе отверстие пробки вставляют не слишком узкую трубку, которая доходит почти до половины высоты банки. Наружный длинный конец трубки изгибают кверху и отводят в вытяжной канал. Вполне себя оправдало и применение вместо банки для порошков колбы Кьельдаля для улавливания отгоняемого $AlCl_3$. В сравнительно близко примыкающее к стенкам трубки длинное горло этой колбы вводят на некоторое расстояние конец реакционной трубки; таким образом, совершенно отпадает необходимость в корковой пробке и других уплотняющих материалах. В тугоплавкую трубку, обычно применяемую для элементарного анализа и вставленную в сожигательную или электрическую печь, помещают зернистый алюминий или обезжиренные алюминиевые стружки в количестве, зависящем от желательного количества $AlCl_3$, а также от длины печи. Во всяком случае конец нагреваемого слоя должен находиться не дальше 8 *см* от приемника, чтобы хлорид не осаждался в этой части трубки. Пробку защищают от действия высокой температуры находящейся непосредственно перед ней асбестовой пластинкой с вырезом. С другой стороны трубку возможно более короткими резиновыми трубками присоединяют через две промывные склянки с концентрированной серной кислотой к прибору для получения хлористого водорода. После вытеснения всего воздуха газообразным хлористым водородом (во избежание образования гремучего газа с выделяющимся при реакции водородом) трубку медленно нагревают на протяжении той части ее, вдоль которой распределен алюминий, до начала образования белого тумана. После этого усиливают нагрев и одновременно повышают скорость тока хлористого водорода в такой степени, чтобы образующийся $AlCl_3$ не успевал конденсироваться под пробкой. Реакцию проводят до тех пор, пока весь металл (за исключением незначительного остатка) не вступит в реакцию. Хлорид необходимо тотчас же после получения поместить в хорошо закрывающиеся сосуды с притертыми пробками.

II. Особенно активный $AlCl_3$ получают следующим образом. В 100 *мл* бензола вносят 5 *г* алюминия в порошке, 1 *г* $HgCl_2$ и 0,5 *г* иода. Смесь нагревают почти до кипения и при помешивании пропускают через нее сухой хлористый водород. Как только начнется выделение водорода, сопровождающееся обесцвечиванием иода, нагревательную баню можно отнять, потому что взаимодействие продолжается за счет теплоты самой реакции. Алюминий не реагирует до конца, так как образовавшийся $AlCl_3$ покрывает его защитным слоем. Сейчас же по прекращении выделения водорода газоподводящую трубку заменяют капельной воронкой, после чего можно в той же самой колбе провести ту или иную конденсацию органических веществ обычным путем.

Активированный алюминий реагирует лишь в таких растворителях, которые сами вступают в реакцию Фриделя—Крафтса, например в бензоле, толуоле и ксилоле. В петролейном эфире, лигроине, нитробензоле или сероуглероде реакция совсем не происходит.

Свойства. Т. пл. 193°; т. кип. 180°. D^{17} 2,465; $D^{200}_{ж}$ 1,31. Бесцветные, прозрачные гексагональные таблички. На влажном воздухе отщепляет хлористый водород и жадно поглощает воду.

III. **$AlCl_3 \cdot 6H_2O$.** Это соединение можно получить в особенно чистом состоянии из продажных менее чистых препаратов или из имеющихся водных растворов путем осаждения соляной кислотой, поскольку в 100 *мл* среды, насыщенной хлористым водородом при 0°, растворяется только около 21 *мг* $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Такой метод очистки очень пригоден, например, в отношении препаратов, содержащих железо.

Для получения больших количеств гексагидрата пользуются трехгорлой колбой, а для небольших—широкогорлой конической колбой, снабженной пробкой с 3 отверстиями. В пробку вставляют мешалку (герметически уплотненную), газоподводящую трубку для хлористого водорода, глубоко входящую в колбу, и короткую газоотводную трубку. Затем в колбу наливают раствор $AlCl_3$, сильно подкисленный соляной кислотой, охлаждают колбу льдом до 0° и при продолжающемся охлаждении и интенсивном перемешивании насыщают раствор хлористым водородом. Трубку для ввода газа следует опускать почти до поверхности жидкости, но не погружать в последнюю во избежание закупорки выделяющейся солью. Тем не менее сильным перемешиванием обеспечивается поглощение вводимого хлористого водорода. Две промывные склянки с серной кислотой, включенные одна впереди сосуда для осаждения, другая за ним, дают возможность следить за поглощением газа и определять полноту насыщения.

После окончания реакции кристаллический продукт $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ быстро и интенсивно отсасывают и высушивают, промывая его эфиром или размазывая на глиняной тарелке.

Литература. I. Stockhausen F., Gattermann L., Ber. dtsch. chem. Ges., 25, 3521 (1892); Gattermann — Wieland, Die Praxis des org. Chemikers; Brauer G., частное сообщение.

II. Bodendorf B., J. prakt. Chem., 129, 340 (1931).

III. Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8 Aufl., Bd. Aluminium, Teil B, Berlin, 1934; Kofler M., диссертация, Basel, 1938; Fischer W., Seidel W., Z. anorg. Chem., 247, 333 (1944).

ТРЕХБРОМИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ (ТРИБРОМИД АЛЮМИНИЯ)

$AlBr_3$

$$Al + 3Br = AlBr_3$$
$$26{,}97 \quad 239{,}75 \quad 266{,}69$$

I. Для получения безводного $AlBr_3$ высокой чистоты алюминиевые стружки или проволоку обезжиривают четыреххлористым углеродом или другим органическим растворителем, высушивают при 110° и вносят в реакционную колбу *1*, изображенную на рис. 214. На дно колбы *1*, помещают слой сухой стеклянной ваты, в которую погружают трубку для приливания брома. После сборки прибора через трубку *2* по направлению к трубкам *3* и *4* для вытеснения влажного воздуха пропускают азот, высушенный над фосфорным ангидридом.

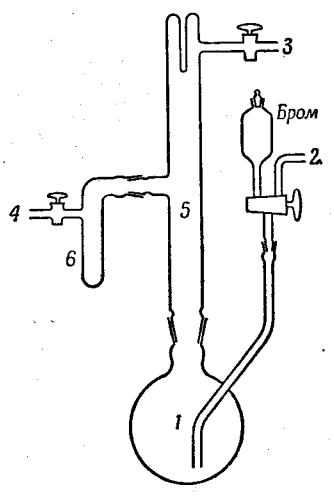


Рис. 214. Получение трехбромистого алюминия.

После достаточного высушивания направление тока азота изменяют, вводя его через трубку *4* и выпуская через трубку *3*; в этом направлении азот пропускают в течение всей реакции. Из капельной воронки приливают бром, высушенный над концентрированной серной кислотой, в таком количестве, чтобы теплота реакции способствовала кипению образующегося $AlBr_3$ и пары конденсировались приблизительно у середины воздушного холодильника. После при-

ливания всего брома должен оставаться значительный избыток алюминия. Затем продукт кипятят с обратным холодильником *5* до тех пор, пока стекающий обратно конденсат не обесцветится. Пока еще присутствует свободный бром, $AlBr_3$ окрашен в цвет от желтого до красно-бурого. Для извлечения $AlBr_3$ ток азота переключают в направлении от трубки *3* к трубке *4*. Как мера дальнейшей предосторожности перед трубкой *4* приемника *6* присоединяют еще трубку с фосфорным ангидридом. После этого бромид перегоняют в приемник *6*, который может быть заменен запаиваемыми ампулами для отбора небольших количеств $AlBr_3$. Прибор без очистки можно использовать для новой реакции путем внесения в колбу *1* свежей загрузки алюминиевых стружек.

II. Если по условиям дальнейшей работы можно удовлетвориться окрашенным бромистым алюминием, содержащим еще некоторое количество свободного брома, то прибор можно упростить. В качестве реакционного сосуда пользуются перегонной колбой емкостью 250 *мл* с широким и длинным горлом. Дно колбы покрывают слоем стеклянной ваты. Затем в колбу вносят избыток обезжиренного и высушенного гранулированного алюминия и вставляют при горизонтальном ее положении капельную воронку с трубкой, которую погружают в слой стеклянной ваты. Боковую несколько отогнутую вниз трубку соединяют с круглодонной колбой емкостью 250 *мл*, служащей приемником при перегонке. Капельная воронка, из которой поступает бром, а также приемник для перегонки уплотнены при помощи резиновых пробок, обернутых алюминиевой фольгой. Приемник снабжен небольшим отводом с хлоркальциевой трубкой, защищающей прибор от влаги, поступающей с воздухом при проникновении последнего в прибор. Для возбуждения реакции колбу, содержащую алюминий, нагревают голым пламенем до температуры около 100°. После удаления пламени начинают по каплям приливать бром, причем сосуд часто встряхивают. За 1—2 часа таким образом вводят 60 *г* брома. При перегонке получают $AlBr_3$, слабоокрашенный в желтый цвет.

III. В то время как газообразный бром реагирует при комнатной температуре очень медленно, жидкий бром, наоборот, вступает во взаимодействие уже при комнатной температуре чрезвычайно бурно. По Бильцу и Фойгту, при получении $AlBr_3$ путем внесения алюминиевых стружек небольшими порциями в жидкий бром в атмосфере двуокиси углерода происходит бурная реакция и частицы алюминия иногда воспламеняются и отбрасываются к стенкам реакционной колбы, в результате чего последняя растрескивается. Поэтому, по описываемому методу, алюминий следует добавлять очень малыми порциями при охлаждении льдом. Реакция начинается внезапно приблизительно через минуту.

Свойства. Бесцветные блестящие листочки. $AlBr_3$ дымит на влажном воздухе, реагирует с водой со взрывом. Поэтому при выбрасывании $AlBr_3$, никогда не следует приливать к нему воду, а наоборот, необходимо вносить его медленно в большое количество воды. $AlBr_3$ легко растворим в сероуглероде, ацетоне, бензоле, толуоле. Т. пл. 97,5°; т. кип. 255°. D^{18} 3,205; $D_{ж}^{100}$ 2,64.

Литература. I и II. Nicholson D. G., Winter P. K., Fineberg H., Inorganic Syntheses, vol. III, New York—London, 1950, p. 33.

III. Gustavson G., J. prakt. Chem., (2) **63**, 111 (1901); Biltz W., Voigt A., Z. anorg. Chem., **126**, 48 (1923); Klemm W., Tilk W., v. Müllenheim S., ibid., **176**, 14 (1928).

ТРЕХИОДИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ (ТРИИОДИД АЛЮМИНИЯ)

AlJ_3

$$Al + 3J = AlJ_3$$
$$26{,}97 \quad 380{,}73 \quad 407{,}70$$

I. В стеклянную колбу вносят в атмосфере двуокиси углерода в избытке алюминиевые стружки, добавляют небольшое количество иода и нагревают до начала реакции. При добавлении новой порции иода реакция протекает уже без нагревания. По окончании реакции смесь нагревают еще в течение некоторого времени до температуры, превышающей точку плавления продукта. Для очистки продукт подвергают перегонке в вакууме, создаваемом масляным насосом, лучше всего с применением колбы с саблевидным отростком. Для защиты насоса и манометра перед ними присоединяют две промывные склянки, наполненные активированным углем.

II. 3,5 *г* листового алюминия нагревают с обратным холодильником с раствором 20 *г* повторно возогнанного иода, высушенного в эксикаторе над серной кислотой, в 80 $см^3$ сероуглерода. По окончании реакции смесь фильтруют, затем отгоняют главную часть сероуглерода на водяной бане (не зажигать газовую горелку!) и путем охлаждения вызывают кристаллизацию AlJ_3. Кристаллы отфильтровывают, промывают гексаном и высушивают при 100—110°. Кристаллы еще окрашены в слабый желто-бурый цвет, не исчезающий полностью и при их перекристаллизации из гексана, в котором AlJ_3 при нагревании немного растворим.

Свойства. Нежные белые листочки, дымящие на воздухе, сильно гигроскопичны. При нагревании на

воздухе разлагаются с выделением иода и образованием Al_2O_3. Растворим в сероуглероде, спирте и эфире.

Т. пл. 191°; т. кип. 382°. D^{17} 3,948; $D_{ж}^{200}$ 3,26. Теплота образования AlJ_3 по реакции $Al_{тв}+3J_{тв}=AlJ_{3тв}$ 70,4 *ккал*.

Литература. I. Biltz W., Voigt A., Z. anorg. Chem., **126**, 50 (1923); Klemm W., Tilk W., v. Müllenheim S., ibid., **176**, 15 (1928); Gustavson M. G., Liebigs Ann., **172**, 173 (1874).

II. Nespital W., Z. phys. Chem., (B) **16**, 164 (1932).

ХЛОРИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ-ХЛОРИСТЫЙ СУЛЬФУРИЛ (ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ-ТИОНИЛА)

$(AlCl_3)_2 \cdot SOCl_2$

$$2AlCl_3 + SOCl_2 = (AlCl_3)_2 \cdot SOCl_2$$
$$266{,}68 \quad 118{,}98 \quad 385{,}66$$

Безводный $AlCl_3$ медленно растворяется при комнатной температуре в избытке $SOCl_2$. При этом раствор окрашивается в красно-бурый цвет. При нагревании растворимость значительно увеличивается. При фракционированной перегонке в первую очередь перегоняется фракция, кипящая до 79° и состоящая из избыточного $SOCl_2$. Затем смесь нагревают до температуры выше 200°. После того как температура установится с большим или меньшим постоянством на уровне 212°, собирают чистую фракцию $2\,AlCl_3 \cdot SOCl_2$. Продукт присоединения перегоняется в виде желтых маслянистых капелек и затвердевает в приемнике, образуя лимонно-желтую медоподобную кристаллическую кашицу (в жидком виде он окрашен в оранжево-красный цвет). При 216° перегонку прерывают и остаток отбрасывают. Фракция 212—216° содержит еще небольшое количество жидкости, и ее снова подвергают фракционированной перегонке, при которой достигается постоянная точка кипения 214—215°. После этого дестиллят затвердевает полностью.

Литература. Hecht H., Z. anorg. Chem., **254**, 44 (1947).

[ХЛОРИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ-ПЯТИХЛОРИСТЫЙ] ФОСФОР (ФОСФОРХЛОРИД АЛЮМИНИЯ)

$AlPCl_8$

$$AlCl_3 + PCl_5 = AlPCl_8$$
$$133{,}34 \quad 208{,}26 \quad 341{,}60$$

$AlCl_3$ смешивают без доступа воздуха и влаги с избытком PCl_5, смесь нагревают и освобождают от избытка PCl_5 в вакууме при постепенном повышении температуры до 300°. Остаток имеет после этого состав, почти соответствующий формуле $AlPCl_8$; последние десятые доли процента избыточного PCl_5 удаляются лишь с трудом.

Если исходная смесь содержит избыток $AlCl_3$, то этот избыток нельзя удалить путем перегонки, так как он образует с $AlPCl_8$ твердый раствор.

Свойства. Т. пл. 380°; прозрачный бесцветный расплав. Давление пара при 335° < 30 *мм* рт. ст., при 450° около 200 *мм* рт. ст. Для $AlPCl_8$ некоторые исследователи принимают структуру, похожую на структуру ионного агрегата MCl_4; в этой структуре частицы алюминия и частицы фосфора распределены в решетке хлора на местах частиц M, причем в кристалле закономерно, в расплаве—статистически.

Литература. Fischer W., Jübermann O., Z. anorg. Chem., **235**, 345 (1938); Gmelins Handb. d. Anorg. Chem., 8 Aufl., Aluminium (B), S. 212.

ТРИАРСЕНТРИХЛОРИД АЛЮМИНИЯ

$AlAs_3Cl_3$

$$3Al + 3AsCl_3 = AlAs_3Cl_3 + 2AlCl_3$$
$$80{,}91 \quad 543{,}84 \quad 358{,}07 \quad 266{,}68$$

0,5 *г* мельчайших зерен алюминия помещают в нижнюю часть сухой фильтровальной толстостенной трубки, диаметром 15 *мм*, применяемой для проведения реакций при высоком давлении (трубка сужена около середины). В качестве фильтра служит суженное место трубки, заполненное сухим асбестом. После этого путем эвакуирования и одновременного слабого нагревания пламенем горелки снова производится основательное высушивание. Затем на фильтр насыпают 1 *г* $AlCl_3$ и 21 *г* $AsCl_3$. Из трубки хорошо эвакуируют газы, после чего ее запаивают. При нагревании до температуры около 150° $AlCl_3$ растворяется в $AsCl_3$ и раствор стекает через фильтр на алюминиевый порошок. Смесь нагревают до 140°. Вскоре начинается реакция и раствор окрашивается в темный цвет. Через 40 мин. реакция заканчивается и весь алюминий оказывается израсходованным. Находящийся наверху раствор $AsCl_3$ еще в горячем состоянии отфильтровывают в другую часть трубки. При охлаждении выделяется растворенный в нем $AlCl_3$. Холодный $AsCl_3$ переливают обратно на осадок, нагревают смесь до 140°, чтобы растворить оставшийся в нем $AlCl_3$ и затем смесь снова фильтруют. Это экстрагирование повторяют еще 2—3 раза. Соединение нагревают для удаления остатка $AsCl_3$ до 140° при одновременном охлаждении приемника для $AsCl_3$ жидким воздухом.

Свойства. Аморфный красный продукт. D^{22} 2,85. На влажном воздухе чернеет с выделением мышьяка. Разлагается при 170°. $AsCl_3$, $AlCl_3$ и мышьяк отгоняются, алюминий и AlAs получаются в остатке.

Литература. Ruff O., Staib K., Z. anorg. Chem., **117**, 194 (1921).

ГИДРООКИСЬ АЛЮМИНИЯ (БАЙЕРИТ А)

γ-Al (OH)$_3$

$$\underset{26,97}{Al} + 3H_2O = \underset{78,00}{Al(OH)_3} + 1^1/_2H_2$$

I. По Фрикке и Шме, металлический алюминий в форме ленты (Мерк) с содержанием 99,99% Al разрезают на куски и обезжиривают свежеперегнанным ацетоном. Затем эти куски слабо амальгамируют путем быстрого погружения в 0,1 н. раствор $HgCl_2$ и тотчас же тщательно промывают дестиллированной водой, лишенной маслянистых веществ, и затем обливают «водой для измерения электропроводности». После встряхивания эта вода сливается и заменяется такой же свежей водой. После нового двукратного повторения этой операции сосуд закрывают притертой пробкой с вертикальной трубкой, верхний конец которой защищен трубкой с натронной известью.

Сначала образуется продукт, окрашенный в сероватый цвет непрореагировавшими частичками алюминия и состоящий из мелких прозрачных чешуйчатых хлопьев. Через несколько дней после окончания реакции хлопья становятся чисто белыми. Все операции производятся без нагревания.

Другой метод получения байерита. II. Байерит получают, подвергая процессу старения аморфный $Al(OH)_3$ или бёмит под водой, которая не должна обладать даже самой слабой кислой реакцией, или под слоем щелочи (при этом протекает не очень медленный гидролиз растворов алюминатов щелочных металлов).

Свойства. Сначала препарат является рентгенографически аморфным. Уже по прошествии нескольких часов просвечивающие хлопья переходят в тонкодисперсный белый, как мел, порошок. Линии байерита А в рентгенограмме появляются уже через 25—30 час. Процесс можно ускорить путем добавления незначительного количества щелочи. Однако в этом случае возникает опасность образования байерита В или С. Байерит А кристаллизуется в гексагональной системе, а гидраргиллит [другая форма γ-$Al(OH)_3$]—в моноклинной псевдогексагональной системе.

Литература. I. Fricke R., Schmäh H., Z. Naturforsch., **1b**, 323 (1946).

II. Böhm J., Z. anorg. Chem., **149**, 205 (1925); Havestadt L., Fricke R., ibid., **188**, 357 (1930); Fricke R., Meyring K., ibid., **214**, 269 (1933); Fricke R., ibid., **179**, 287 (1929).

ГИДРАРГИЛЛИТ

γ-Al (OH)$_3$

I. $Al(OH)_3$ (например препарат Мерка purissimum) растворяют в насыщенном на холоду растворе едкого натра до насыщения при нагревании (пользоваться посудой из иенского стекла!); полученный раствор разбавляют водой до D 1,1, отсасывают на уплотненном фильтре и оставляют стоять в закрытом сосуде.

Приблизительно через 14 суток выделяется препарат, состоящий из мелких частиц. Находящийся над ним раствор сливают и остаток промывают в продолжение нескольких дней холодной водой с декантацией. Затем его промывают горячей водой, пока не исчезнет щелочная реакция на лакмус. Препарат высушивают сначала над хлористым кальцием и затем над фосфорным ангидридом.

II. 60 *г* $Al(NO_3)_3$ растворяют в 4,5 *л* воды. К раствору приливают 150 *мл* концентрированной соляной кислоты и слабо подщелачивают раствором 280 *г* $(NH_4)_2CO_3$ в 3 *л* воды. Выделившийся гель [α-$Al(OH)_3$] очищают путем декантации, тщательно промывают его на мембранном фильтре и по частям вносят в 50%-ный раствор едкого натра до тех пор, пока нерастворенной останется лишь небольшая часть геля. После внесения в отфильтрованный раствор в качестве затравки нескольких капель раствора алюмината, содержащих небольшое количество геля, через 8 суток выделяются хорошо образованные кристаллы искусственного гидраргиллита, которые легко можно отмыть до исчезновения щелочной реакции.

Свойства. Мол. вес 78,00. D^{20} 2,424. Отличается незначительной адсорбционной способностью. При нагревании до 180—200° переходит в γ-AlO(OH). В кислотах на холоду трудно растворим, при нагревании—легко.

Ниже приводится перечень различных видов осадков гидроокиси алюминия.

1. Из кислых растворов осаждаются аммиаком:

а) на холоду аморфная гидратированная окись алюминия;

б) при нагревании бёмит γ-AlO(OH), обыкновенно смешанный с аморфной гидратированной окисью алюминия.

2. Из растворов алюмината выделяются (например при пропускании двуокиси углерода):

а) при медленном осаждении: гидраргиллит, γ-$Al(OH)_3$;

б) при быстром осаждении байерит γ-$Al(OH)_3$.

Литература. I. Fricke R. et al., Z. anorg. Chem., **205**, 132, 288 (1932); **191**, 130—135 (1930).

II. Biltz W., Lehrer K. A., Z. anorg. Chem., **172**, 299 (1928).

ГИДРООКИСЬ АЛЮМИНИЯ, БЁМИТ
γ-AlO(OH)

I. Если процесс, описанный для получения байерита А, проводить под кипящей водой или в атмосфере водяного пара с температурой 100°, то получается активный тонкодисперсный, химически и физически чистейший бёмит [γ-AlO(OH)]. II. Хорошо кристаллизованный бёмит получают путем многосуточного нагревания до 350—370° продажного $Al(OH)_3$ вместе с водой в серебряной трубке, помещенной в стальной автоклав. При этом давление водяного пара не должно превышать 200 *ат*.

Бёмит характеризуется рентгенограммой, которая отличается от рентгенограммы α-AlO(OH) (диаспора). Полученные при высоких давлениях водяного пара препараты бёмита дают четкие рентгенограммы вплоть до максимальных углов диффракции.

Литература. I. Fricke R., Jockers K., Z. Naturforsch., **2b**, 244, 453 (1917); Z. anorg. Chem., **262**, 3 (1950).

II. Fricke R., Severin H., Z. anorg. Chem., 205, 287 (1932); Böhm J., ibid., 149, 207 (1925).

АЛЮМИНАТ НАТРИЯ
$NaAlO_2$

$$NaOH + Al(OH)_3 = NaAlO_2 + 2H_2O$$
$$40{,}01 \quad 78{,}00 \quad 81{,}97 \quad 36{,}04$$

Безводное соединение $Na_2O \cdot Al_2O_3$ ($NaAlO_2$), получавшееся до настоящего времени лишь термическим путем, образуется также и в высококонцентрированном растворе едкого натра при температуре кипения. 200 *мл* воды, 350 *г* NaOH и 160 *г* $Al(OH)_3$ нагревают до образования раствора, отфильтровывают раствор в горячем виде и продолжают нагревание в масляной бане (165—170°) при перемешивании в течение 20 час. Образовавшиеся кристаллы отсасывают, взмучивают в 100 *мл* 50%-ного кипящего раствора едкого натра, снова фильтруют и промывают кипящим раствором NaOH. Для удаления удерживаемой щелочи сырой продукт, высушенный на глиняных тарелках, кипятят в течение 3 час. с метиловым спиртом и промывают. Соединение растворимо в холодной воде с незначительным образованием шлир. Однако вскоре из раствора выпадает $Al(OH)_3$.

Литература. Scholder R., Kleeberg W., Schröder M., Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946, Bd. 25, Anorg. Chem., Tl. III, S. 141 (Bericht Rüdorff W.).

СЕРНИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ (СУЛЬФИД АЛЮМИНИЯ)
Al_2S_3

I. $$2Al + 3H_2S = Al_2S_3 + 3H_2$$
$$53{,}94 \quad 102{,}27 \quad 150{,}14$$

Полученные при обработке рашпилем алюминиевые стружки нагревают в токе тщательно очищенного H_2S в продолжение 5 час. при 600—630° и затем 12 час. при 1000°. Таким образом получают 90—94%-ный (в отдельных случаях 97%-ный) раствор Al_2S_3 с 6—8% алюминия и 1,5—2,5% окиси. Попытки ввести в реакцию последние остатки металла путем нагревания до более высокой температуры приводят к плавлению Al_2S_3 при температуре выше 1050° и образованию оксисульфида за счет взаимодействия металла с материалом корундовой лодочки.

II. $$2Al + 3S = Al_2S_3$$
$$53{,}94 \quad 96{,}20 \quad 150{,}14$$

Около 200—300 *г* алюминиевого крупнозернистого порошка сплавляют в гессенском тигле с некоторым избытком серы против вычисленного ее количества. При этом реакции еще не происходит. Охлажденный расплав посыпают рыхлым слоем небольшого количества реакционной смеси и поджигают эту смесь магниевой лентой.

Реакция протекает очень бурно. После охлаждения тигель разбивают, плавленный Al_2S_3 измельчают в порошок в токе сухой двуокиси углерода или азота и сохраняют его без доступа влаги.

Сырой сульфид, окрашенный в цвет от серого до коричневого, содержит около 54% серы при применении гессенского тигля и около 61% при применении графитового (теоретическое содержание серы 64%).

См., кроме того, описание получения Al_2S_3, приведенное на стр. 88 при изложении синтеза D_2S.

Относительно других методов получения Al_2S_3 см. Gmelin, Handb. d. anorg. Chem., Syst. Nr. 35, Al, Teil B (1934), 242.

Чистый Al_2S_3 до настоящего времени, вероятно, вообще еще не получен.

Свойства. Желтый порошок, обычно окрашенный избытком алюминия в серый цвет; при взаимодействии с водой подвергается гидролизу с образованием H_2S и $Al(OH)_3$; при нагревании с SiO_2 до 1200—1300° переходит в смесь Al_2O_3 и SiS_2; сульфид кремния при этом возгоняется.

Литература. Klemm W., Geiersberger K., Schaeler B., Mindt H., Z. anorg. Chem., 255, 288 (1948); Biltz W., Caspari F., ibid., 71, 182 (1911); Tiede E., Thimann M., Ber. dtsch. chem. Ges., 59, 1703 (1926).]

СУЛЬФИТ АЛЮМИНИЯ

НЕЙТРАЛЬНЫЙ СУЛЬФИТ АЛЮМИНИЯ

$Al_2O_3 \cdot 3SO_2 \cdot xH_2O$

$Al(OH)_3$ переводят в раствор путем пропускания SO_2 в его водную суспензию и концентрируют полученный раствор сульфита алюминия при комнатной температуре в токе SO_2 над фосфорным ангидридом. Большую плоскую чашку, наполненную приблизительно на 1 *см* по высоте раствором сульфита алюминия, и вторую чашку, содержащую стеклянную вату с распыленным в ней фосфорным ангидридом, ставят в большой эксикатор, через который непрерывно пропускают медленный ток SO_2. Каждые 1—2 дня чашку с фосфорным ангидридом сменяют таким образом, чтобы в эксикатор проникло как можно меньше воздуха. Через 10—14 суток на стенках постепенно образуется плотный твердый белый налет, который состоит из формально «нейтрального» сульфита, состав которого соответствует формуле $Al_2O_3 \cdot 3\,SO_2 \cdot xH_2O$.

Свойства. Белый порошок, состоящий из оптически двуосных кристаллов величиной приблизительно 0,05 *мм*. Показатель преломления больше 1,5. Давление разложения при 20° 140 *мм* рт. ст.

Литература. Fischer W., Burger E., Z. anorg. Chem., 251, 355 (1943).

ОСНОВНОЙ СУЛЬФИТ АЛЮМИНИЯ

$Al_2O_3 \cdot 2SO_2 \cdot 1H_2O$

Водный раствор сульфита алюминия, полученный путем взмучивания $Al(OH)_3$ в воде и пропускания через жидкость SO_2 и содержащий 40 *г* Al_2O_3 и 180—200 *г* SO_2 в 1 *л* раствора, выдерживают при непрерывном встряхивании при температуре 78—80°. Приделав к сосуду клапан Бунзена, обеспечивают непрерывное вытеснение SO_2 из раствора под избыточным давлением. При этом сразу начинается кристаллизация соли. Через 4 часа большая часть растворенного алюминия выделяется в виде четко кристаллического сульфита. После тщательного высушивания в вакууме при 39° получают $Al_2O_3 \cdot 2SO_2 \cdot 3H_2O$. При нагревании в вакууме в интервале 68—92° теряются 2 моля воды и образуется $Al_2O_3 \cdot 2SO_2 \cdot 1H_2O$. При дальнейшем нагревании выделяются SO_2 и вода в отношении 2 : 1. При 600° препарат свободен от SO_2.

Мол. вес 248,08.

Литература. Rosenkranz E., Hüttig G. F., Z. anorg. Chem., 226, 126 (1936).

СЕЛЕНИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ (СЕЛЕНИД АЛЮМИНИЯ)

Al_2Se_3

$$\underset{53,94}{2Al} + \underset{236,88}{3Se} = \underset{290,82}{Al_2Se_3}$$

I. 30 *г* алюминия в порошке отмывают ацетоном и эфиром от удерживаемых им маслянистых веществ и тщательно смешивают с 50 *г* тонкодисперсного осажденного селена. 5 *г* этой смеси вносят в толстостенный, глиняный тигель объемом 200 *мл* с крышкой. Под хорошей тягой в тигель бросают небольшой отрезок зажженной магниевой ленты и тотчас же закрывают его крышкой. Через несколько секунд крышку снимают, добавляют 3 *г* смеси к раскаленной массе и снова покрывают тигель крышкой. Температура массы обыкновенно оказывается достаточно высокой, чтобы поддерживать реакцию без внесения новой горящей магниевой ленты. Эту операцию повторяют до введения в реакцию всей смеси. После охлаждения тигля Al_2Se_3 сохраняют без доступа влаги в плотно закрытых склянках.

II. Стехиометрические количества порошкообразного алюминия и красного селена хорошо смешивают и заплавляют смесь под вакуумом в толстостенную трубку. При осторожном нагревании голым пламенем реакция происходит при начинающемся красном калении, сопровождаясь ярким свечением, которое медленно распространяется по всей массе.

III. Пар селена пропускают в трубку из иенского стекла (в которой предварительно создают вакуум) над алюминиевыми стружками, находящимися в лодочке из угля. При 600—640° реакция заканчивается приблизительно через 36 час.

Свойства. Канареечно-желтый продукт; на влажном воздухе пахнет селенистым водородом. Служит исходным веществом для получения селенистого водорода и селеноокиси углерода.

Литература. I. Waitkins G. R., Shutt R., Inorganic Syntheses, vol. II, New York—London, 1946, p. 184; Grimm H. G., Metzger A., Ber. dtsch. chem. Ges., 69, 1356 (1936).

II. Glemser O., Risler T., Z. Naturforsch., 3b, 2 (1948).

III. Klemm W. et al., Z. anorg. Chem., 255, 289 (1948).

ТЕЛЛУРИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ (ТЕЛЛУРИД АЛЮМИНИЯ)

Al_2Te_3

$$2Al + 3Te = Al_2Te_3$$
53,94 382,83 436,77

I. В тигле из корунда, находящемся в кварцевой трубке, расплавляют теллур в токе азота и добавляют к нему небольшими порциями вычисленное количество алюминия. Реакция в большинстве случаев протекает бурно; однако иногда алюминий не вступает в реакцию с железом, подобно тому как он не реагирует с расплавленной серой. В таких случаях реакцию можно возбудить путем помешивания железной проволокой. Продукт реакции прокаливают еще полчаса при температуре 800—900°.

II. Запаянную с одной стороны трубку из иенского стекла длиной 30 *см* и внутренним диаметром 12 *мм* несколько суживают на расстоянии 10 *см* от запаянного конца. В образовавшийся небольшой мешочек вносят чистый теллур, а с другой, длинной стороны трубки вводят фарфоровую лодочку с алюминием в порошке, продвигая ее до самого сужения трубки. После этого в трубке около открытого конца делают еще одно сужение, чтобы впоследствии можно было трубку запаять под вакуумом. Количества исходных веществ подбирают таким образом, чтобы был большой избыток теллура. Из трубки откачивают воздух водоструйным насосом и одновременно нагревают ее до красного каления, а затем нагревают и теллур до тех пор, пока он не начнет плавиться. Пар теллура реагирует с металлом с образованием теллурида; в то же время незначительное количество вошедшего в реакцию теллура осаждается в холодной части трубки. После того как весь теллур из мешочка испарится, трубку запаивают и путем соответствующего регулирования нагревания возгоняют остаток теллура несколько раз в обоих направлениях над алюминием до тех пор, пока вес его не перестанет падать.

Образовавшийся Al_2Te_3 сохраняют до дальнейшего употребления в запаянной трубке.

Свойства. Черно-коричневое вещество с металлическим блеском, очень твердое; на влажном воздухе выделяет теллуристый водород.

Литература. I. Klemm W. et al., Z. anorg. Chem., 255, 291 (1947).
II. Moser L., Ertl K., Z. anorg. Chem., 118, 272 (1921).

НИТРИД АЛЮМИНИЯ

AlN

$$Al + {}^1/_2N_2 = AlN$$
26,97 14,01 40,98

Порошок алюминия наивысшей чистоты, высушенный и обезжиренный путем экстрагирования эфиром или путем нагревания до 150° в токе азота, нагревают в никелевой лодочке в электрической печи при одновременном пропускании над алюминием очищенного азота. Температура, при которой начинается поглощение азота, по всей вероятности, немного ниже точки плавления алюминия. При этом каждая частица обволакивается тонким слоем нитрида. Сильно экзотермическая главная реакция начинается при 820°, что обнаруживается по раскаливанию реакционной массы. Одновременно сильно повышается температура. В продолжение этого периода реакции необходимо пропускать сильный ток газа, чтобы предотвратить засасывание воздуха с другого конца трубки. После окончания главной реакции, которая продолжается лишь в течение незначительного времени, реакционной массе дают охладиться в токе азота. Обычно за одну операцию нельзя связать весь металл с азотом, так как нитрид спекается и покрывает непрореагировавший металл. Поэтому продукт измельчают в порошок и подвергают его вторичной обработке азотом при температуре 1100—1200° или, что лучше, при 1800—1900° в течение 1—2 час. Таким путем получают почти белый AlN, содержащий около 33% азота (теоретическое содержание азота 34,17%).

Для очистки измельченный в порошок AlN обрабатывают в течение короткого времени при красном калении совершенно сухим хлористым водородом; при этом металлический алюминий и железо улетучиваются в виде хлоридов, а AlN практически не претерпевает изменений.

В промышленном масштабе AlN получают путем нагревания боксита с углем в токе азота в соответствии с уравнением

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO$$

Свойства. AlN на влажном воздухе издает запах аммиака. При сплавлении с NaOH образуется Na_3AlO_3 и NH_3. При взаимодействии с хлором при 300° образуется $AlCl_3$ и азот, между тем как сухие HCl и кислород реагируют с AlN лишь выше 800°.

Т. пл. 2150—2200°. D^{25} 3,05; D 3,25 (рентгенографически). Окраска голубовато-белая; кристаллическая структура по типу B_4 (вюрцита).

Литература. Fichter F., Z. anorg. Chem., 54, 322 (1907); Fichter F., Spengel A., ibid., 82, 194 (1912); Wolf J., ibid., 83, 159 (1913); 87, 123 (1914).

ФОСФИД АЛЮМИНИЯ
AlP

$$\underset{26,97}{Al} + \underset{30,97}{P} = \underset{57,94}{AlP}$$

I. 1,8 *г* тончайшего алюминиевого порошка или алюминиевых чешуек с возможно меньшим содержанием окиси алюминия растирают в ступке с 2,9 *г* очищенного и высушенного красного фосфора. Реакционная трубка состоит из тугоплавкого стекла и имеет диаметр 20 *мм*. Оба конца вытягивают до диаметра 6 *мм*. Смесь помещают в середину трубки. К реакционной трубке присоединяют перегонную колбу с красным фосфором и через прибор пропускают тщательно очищенный водород. Для высушивания прибора его нагревают до 80—100° в продолжение 30—60 мин. Во избежание потери фосфора необходимо нагревать до той же температуры перегонную колбу. После охлаждения реакционной трубки через нагретую перегонную колбу снова пропускают водород; в результате на холодной смеси алюминия с фосфором будет конденсироваться некоторое количество фосфора. Смесь нагревают небольшим горячим пламенем смеси светильного газа с кислородом. После непродолжительной сильной реакции избыток фосфора удаляют, нагревая трубку по всей ее длине. Трубку разрезают в том месте, где происходила реакция; AlP измельчают в атмосфере водорода в порошок и сохраняют. Полученный таким образом продукт содержит 92—94% AlP; остальное состоит из алюминия и Al_2O_3.

II. При менее строгих требованиях к чистоте препарата смесь 27 *г* порошка алюминия с 31 *г* красного фосфора в железном тигле доводят до энергичной реакции при помощи зажженной ленты магния. Тигель должен быть наполнен только наполовину, так как масса при реакции сильно вспучивается. Тигель следует держать закрытым. При реакции образуется слоистая масса, с поверхности серо-черная, а внутри от грязно-зеленого цвета до цвета желтой охры; ее немедленно растирают в порошок в слабонагретой ступке и сохраняют в эксикаторе.

Свойства. Кристаллы цвета от темносерого до желтосерого; не плавятся и не разлагаются ниже 1000°, реагируют с водой, кислотами и основаниями с образованием фосфина.

Структура цинковой обманки. *D* 2,42 (рентгенографически).

Литература. I. White W. E., Bushey A. H., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1666 (1944); Goldschmidt V. M., Skr. Akad. Oslo, **1926**, № 8, S. 33; Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 1289 (1927).

II. Fonzes-Diacon, C. R., **130**, 1314 (1900).

ОРТОФОСФАТ АЛЮМИНИЯ
$AlPO_4$

Концентрированный раствор алюмината натрия обрабатывают концентрированной фосфорной кислотой до сильнокислой реакции и нагревают в запаянной трубке в течение нескольких часов до 250°. При этом получают белый кристаллический продукт, который в зависимости от исходного соотношения составных частей состоит либо из чистого $AlPO_4$, либо из смесей его с другими фосфатами.

Другие фосфаты, которые могут выпасть вместе с $AlPO_4$, отделяют от последнего, пользуясь их значительно большей растворимостью в соляной кислоте (1 : 5).

Свойства. Мол. вес 121,95. Тонкие гексагональные или сплющенные призматические кристаллы. Т. пл. >1460°. D^{23} 2,560. Почти нерастворим в концентрированных соляной и азотной кислотах. Изоморфен с низкотемпературным кварцем $SiSiO_4$; ионы Al^{3+} и P^{5+} распределены закономерно в положениях ионов Si^{4+} в кварце; поэтому $AlPO_4$ можно применять в стекловаренном производстве.

Литература. Hüttenlocher H. F., Z. Kristallogr., 90, 509 (1935); de Schulten A., C. R., 98, 1583 (1884).

$AlAsO_4$. Относительно получения и структуры $AlAsO_4$, кристаллизующегося также по типу низкотемпературного кварца см. F. Machatschki, A. Moser, Z. Kristallogr., (A) **90**, 314 (1935); 94, 212 (1936); Naturwiss., 24, 743 (1936).

АРСЕНИД АЛЮМИНИЯ
AlAs

$$\underset{26,97}{Al} + \underset{74,91}{As} = \underset{101,88}{AlAs}$$

Арсенид алюминия образуется при сплавлении компонентов при 800° в кварцевой трубке под вакуумом или пропускании паров мышьяка в токе водорода над тонким порошком алюминия при температуре около 500°.

Свойства. Структура цинковой обманки. *D* 3,81 (рентгенографически). Т. пл. выше 1200°. В холодной воде разлагается медленно, в горячей—быстро с образованием AsH_3. Спирт при температуре выше 300° образует с ним алкиларсины. Препарат можно использовать для получения алифатических соединений мышьяка.

Литература. Natta G., Passerini L., Gazz. chim. ital., 58, 458 (1928); Goldschmidt V. M., Skr. Akad. Oslo, **1926**, № 8, S. 33.

КАРБИД АЛЮМИНИЯ
Al_4C_3

$$\underset{107,88}{4Al} + \underset{36,03}{3C} = \underset{143,91}{Al_4C_3}$$

Возможно более чистые алюминиевые стружки смешивают с теоретически вычисленным коли-

чеством тонкоизмельченного беззольного угля. Смесь вносят в угольный тигель, закрытый угольной пробкой, нагревают в атмосфере водорода до 2000° и выдерживают при этой температуре в продолжение 30 мин. Продукт реакции равномерно окрашен в темнооранжевый цвет; он содержит наряду с Al_4C_3 еще некоторое количество алюминия. Продукт тем чище, чем чище исходные вещества. Присутствие азота способствует образованию AlN или Al_5C_3N ($Al_4C_3 \cdot AlN$); последнее соединение по внешнему виду сходно с Al_4C_3, однако индивидуальность $Al_4C_3 \cdot AlN$ установлена рентгенографически. При более низких температурах реакции получаются более мелкие кристаллы; окраска переходит через желто-оранжевую в светложелтую. При 1500° через 3 часа в токе водорода получается канареечно-желтый карбид, в котором под микроскопом нельзя обнаружить кристаллического строения. Тем не менее рентгенографически он представляет собой кристаллический Al_4C_3. Для очистки Al_4C_3 от избытка алюминия измельченный препарат обрабатывают охлажденной льдом концентрированной соляной кислотой до прекращения выделения водорода. Избыток угля всплывает на поверхность, и его можно снять. Эту «флотацию» можно усилить путем встряхивания с бензолом.

Свойства. Золотисто-желтые гексагональные листочки диаметром около 0,5 *мм* и толщиной 0,01 *мм*. Т. пл. 2100°. Температура разложения выше 2200°. *D* 2,96. Выделяет метан при взаимодействии с водой или кислотой; примеси металла или нитрида вызывают образование водорода и аммиака.

Литература. Ruff O., Jellinek K., Z. anorg. Chem., 97, 316 (1916); Moissan H., C. R., **119**, 16 (1894); v. Stackelberg M. et al., Z. phys. Chem., (A) **175**, 127, 140 (1936); Hofer K., диссертация, Darmstadt, 1924; Wöhler L., Hofer K., Z. anorg. Chem., **213**, 249 (1933).

ЭТИЛАТ АЛЮМИНИЯ

$Al(OC_2H_5)_3$

$$\underset{26,97}{Al} + 3\underset{138,21}{C_2H_5OH} = \underset{162,15}{Al(OC_2H_5)_3} + 1^1/_2H_2$$

I. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником 27 частей алюминиевых стружек или алюминиевых опилок обливают 276 частями 100%-ного этилового спирта и к смеси добавляют 0,1—0,25 части $HgCl_2$ и следы иода. Через несколько секунд начинается выделение водорода, которое постепенно увеличивается.

Если реакция немедленно не начинается, колбу осторожно нагревают при встряхивании на водяной бане; если алюминий и в этом случае не вступает в реакцию, то его необходимо быстро протравить разбавленным раствором едкого натра. Этот раствор затем снова удаляют путем повторной промывки абсолютным спиртом с декантацией.

Когда реакция замедляется, смесь нагревают на водяной бане еще в течение нескольких часов, до тех пор пока серая кашица этилата алюминия не вспучится и не приобретет сухой и слоистый вид. После этого отгоняют избыток спирта в масляной бане при 210—220°. Темный жидкий остаток быстро переливают в колбу Клайзена и перегоняют в вакууме (10 *мм* рт. ст.; 210—220°) при нагревании колбы светящим пламенем с применением короткого воздушного холодильника большого диаметра. Прозрачный жидкий дестиллят переливают в склянку, плотно закрывающуюся притертой стеклянной пробкой, где он затвердевает с образованием белоснежной массы. Выход 90%.

II. 100 *г* алюминиевого крупнозернистого порошка обливают в колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, 650 *мл* ксилола и нагревают ксилол до кипения. В сильнокипящую смесь по каплям приливают 440 *мл* абсолютного спирта, в котором растворено 0,5 *г* сулемы и небольшое количество иода. Тотчас же начинается энергичная реакция, а поэтому вскоре источник нагревания можно удалить. К смеси приливают спирт со скоростью, соответствующей ходу реакции. Если при чересчур быстром приливании спирта временно выделится кристаллический этилат алюминия, содержащий кристаллизационный спирт, то приливание спирта необходимо на некоторое время прекратить. После введения 320 *мл* спирта (в продолжение 40 мин.) колбу снова нагревают, поскольку реакция после этого протекает медленнее; затем добавляют по каплям остальные 120 *мл* спирта. Продолжительность всей операции составляет $1^1/_2$—$1^3/_4$ часа. Кипячение продолжают еще в течение $^1/_4$ часа, до тех пор пока выделение водорода не прекратится полностью. Затем смесь фильтруют в горячем состоянии через нагретый складчатый фильтр и полностью отгоняют из прозрачного фильтрата ксилол (под конец в вакууме). В остатке получается 400 *г* чистого, совершенно бесцветного плавленого этилата алюминия.

Свойства. Т. пл. 130°; т. кип. 210—220° (при 10 *мм* рт. ст.). При нагревании легко растворяется в ксилоле, хлорбензоле, нитробензоле и других высококипящих органических растворителях с образованием прозрачного раствора.

Литература. I. Герм. пат. 286596.

II. Meerwein H., Schmidt R., Liebigs Ann., **444**, 232 (1925).

АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ АЛЮМИНИЯ

$Al(C_5H_7O_2)_3$

$$\underset{213,00}{Al(NO_3)_3} + 3CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + \underset{51,09}{3NH_3} = \underset{324,30}{Al(C_5H_7O_2)_3} + 3NH_4NO_3$$

I. К водному раствору $Al(NO_3)_3$ при помешивании добавляют незначительный избыток ацетилацетона и постепенно приливают разбавленный раствор аммиака; образующийся $Al(OH)_3$ тотчас же вступает во взаимодействие с ацетилацетоном. При этом получают с количественным выходом совершенно чистый ацетилацетонат алюминия, вследствие чего осаждение можно использовать для весового определения алюминия.

II. Безводный $AlCl_3$ обрабатывают раствором ацетилацетона в хлороформе:

$$\underset{133,34}{AlCl_3} + 3CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 = \underset{324,30}{Al(C_5H_7O_2)_3} + 3HCl$$

Свойства. Таблички или призмы с перламутровым блеском. Т. пл. 192—194°; возгоняется при 140° и 10 *мм* рт. ст. без разложения. D^{20} 1,27. Разлагается на воздухе при нагревании, поэтому его нельзя высушивать при температурах выше 100°. Нерастворим в воде, легко растворим в спирте, эфире, бензоле. Перекристаллизовывается из ацетона.

Литература. Morgan G. T., Drew H. D. K., J. Chem. Soc. (London), **119**, 1060 (1921).

ИОДАТ-НИТРАТ АЛЮМИНИЯ

$Al(JO_3)_2\cdot NO_3\cdot 6H_2O$

$$\underset{(\cdot 9H_2O)}{Al(NO_3)_3} + 2HJO_3 = \underset{(\cdot 6H_2O)}{Al(JO_3)_2\cdot NO_3} + 2HNO_3$$
$$375,19 \qquad 351,84 \qquad 546,92$$

Исходные $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ и HJO_3 растворяют в молярном отношении 1 : 2 в небольшом количестве воды, выпаривают раствор на водяной бане досуха, растворяют в возможно меньшем количестве воды и образующейся соли дают закристаллизоваться в вакууме над хлористым кальцием.

Из сиропоподобного раствора выкристаллизовывается $Al(JO_3)_2\cdot NO_3\cdot 6H_2O$ в виде табличек величиной до 2 *см*.

Свойства. Соль можно перекристаллизовывать из воды без разложения. Над фосфорным ангидридом в вакууме она не отдает воды. При нагревании до 100° не изменяется; при температуре выше 100° выделяются иод и окислы азота.

Литература. v. Endrédy A., Z. anorg. Chem. **217**, 54 (1934).

ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ

Э. ДЁНГЕС

ГАЛЛИЙ

Ga

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ ИЗ МЕДИСТОГО МАНСФЕЛЬДОВСКОГО СЛАНЦА

При плавке необогащенного медистого мансфельдовского сланца, содержащего около $2 \cdot 10^{-5}$% галлия, на медный штейн в виде побочного продукта получаются железные настыли. При их переработке на рений (см. раздел «Рений», стр. 676) получается остаток, обогащенный галлием, содержание которого колеблется от нескольких сотых примерно до одной десятой процента. Этот остаток служит исходным материалом для извлечения галлия по Фейту.

Упомянутый выше остаток обрабатывают избытком раствора едкого натра. При этом в раствор переходят галлий, цинк, олово и молибденовая, фосфорная, серная и ванадиевая кислоты, в то время как тяжелые металлы остаются в виде гидроокисей и могут быть отделены на фильтрпрессе. К раствору осторожно прибавляют точно такое количество кислоты, какое необходимо для того, чтобы цинк, молибденовая и ванадиевая кислоты оставались в растворе, а галлий, алюминий, олово, фосфорная и серная кислоты выпали в виде осадка. Этот осадок тщательно промывают; он является обогащенным в отношении галлия, содержание которого доходит до 4—6% Ga_2O_3.

Поскольку окись алюминия отличается более основным характером, чем окись галлия, ее можно отделить от последней путем фракционированного гидролитического осаждения. Для этой цели осадок растворяют в возможно меньшем количестве приблизительно 4 н. серной кислоты и к раствору приливают сначала только такое количество разбавленного раствора сульфита натрия, чтобы едва образовался устойчивый осадок. Осадок, приблизительно соответствующий по составу $7(Ga,Al)_2O_3$, $2SO_3$, $8P_2O_5$, $60H_2O$, постепенно увеличивается; он содержит в два раза больше галлия, чем первоначальный осадок. При последующем приливании раствора Na_2SO_3 продолжает выпадать осадок со все меньшим и меньшим количеством галлия.

Путем повторения фракционированного гидролитического осаждения содержание Ga_2O_3 в осадке удается довести, наконец, до 30% при очень незначительном количестве примеси Al_2O_3.

Увеличение содержания галлия в осадке проверяется следующим путем: осадок растворяют в разбавленной серной кислоте и небольшие количества присутствующих в нем молибдена и олова осаждают при повышенном давлении сероводородом. После этого из раствора, 2 н. по серной кислоте, осаждают галлий вместе с содержащимся еще в растворе железом действием купферрона, осадок промывают, прокаливают и взвешивают. Ga_2O_3, содержащую примесь Fe_2O_3, сплавляют затем с бисульфатом натрия, растворяют, и раствор выливают в большой избыток горячего раствора аммиака, содержащего хлористый аммоний; при этом галлий остается в растворе, железо же выпадает в осадок. Железо в виде окиси взвешивают и его вес вычитают из суммарного веса окисей.

Илистый осадок после возможно большего обогащения галлием растворяют, как было выше указано, в разбавленной серной кислоте и очищают от молибдена и олова. Затем к раствору добавляют твердый едкий натр. При этом выделяются $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ и Na_3PO_4.

Из раствора галлий можно выделить электролитически (см. ниже), после чего он содержит лишь следы примесей.

Литература. Feit W., Angew. Chem., 46, 216 (1933); Moser L., Monatsch. Chem., 51, 77 (1929).

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ

По Себба и Пафу, в качестве сосуда для проведения электролиза пользуются стаканом емкостью 250 *мл*. В качестве анода применяют платиновую пластинку длиной 20 *см* и высотой 3 *см*, которую прикрепляют к внутренней стенке стакана. Катод состоит из толстой платиновой пластинки высотой 1,5 *см* и шириной 1 *см*. Нижний край ее имеет форму клина

и припаян к расширенному в виде плоской чашечки концу U-образной стеклянной трубки (рис. 215) таким образом, что присоединение к токоподводящей платиновой проволоке находится внутри этого спая (если бы эта проволока выходила из места спая наружу, то она в месте своего входа в раствор быстро подвергалась бы коррозии; при описанной же выше конструкции на катоде отсутствуют следы коррозии даже после нескольких сот часов работы). Платиновая проволока кончается внизу в стеклянной трубке под ртутью, в которую с другой стороны погружена проволока, подводящая электрический ток.

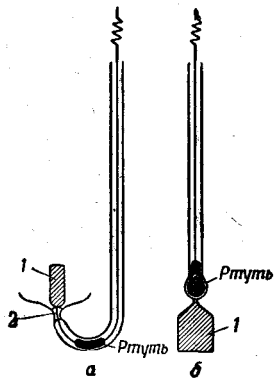


Рис. 215. Катоды для электролитического выделения галлия.

а—по Себба и Пафу; б—обыкновенная установка, оправдавшая себя в лаборатории Фрейбургского университета. *1*—платиновая пластинка; *2*—место спая.

Чашечка у электродного конца U-образной трубки имеет ширину 3 *см*; она очень плоская, но все же может вместить свыше 10 *г* расплавленного галлия. Благодаря теплоте, выделяющейся в результате сопротивления электролитической ванны, галлий выделяется в жидком состоянии. Во время процесса электролиза он вследствие соприкосновения с катодом заряжен отрицательно и может быть затем легко подвергнут в чашечке промыванию, высушиванию и взвешиванию. Таким образом, при описанной конструкции катода можно проводить и количественные измерения.

Галлий, который должен быть получен в виде металла, вводится в электролитическую ванну в виде гидроокиси (содержащей 10 *г* металла), которую растворяют в возможно меньшем количестве концентрированного раствора едкого натра и разбавляют водой до 150 *мл*. При силе тока 1 *а* и напряжении 3—4 *в* из 10 *г* галлия выделяются в течение первых суток 6 *г* и в течение вторых суток 3,5 *г*. Выделение последних 0,5 *г* протекает настолько медленно, что их предпочитают осадить в виде гидроокиси и добавить к следующей загрузке электролитической ванны. Брауер получал хорошие результаты и при более простой конструкции катода, изображенной на рис. 215, б, в тех случаях, когда количество галлия, которое намечалось выделить, превышало 10 *г*.

Если при наличии примеси алюминия последний заметно накопляется в остатке галлия, не выделившемся при электролизе, то этот остаток отделяют от алюминия путем осаждения купферроном, осадок озоляют и сплавляют с едким натром для перевода в гидроокись.

Для удаления остатка галлия, удерживаемого катодом, последний поливают небольшим количеством теплой разбавленной соляной кислоты. При этом галлий тотчас же образует шарики, которые легко удается смахнуть с электрода.

Выделившийся галлий содержит следы платины. Ее можно удалить вместе с возможными примесями свинца и олова следующим образом. Галлий расплавляют под небольшим количеством воды и приливают к смеси равный объем концентрированной соляной кислоты. После перемещения металла в течение 5 мин. под кислотой покачиванием то в одну, то в другую сторону кислоту тщательно отмывают и добавляют некоторое количество концентрированной азотной кислоты. Сначала реакция протекает бурно и металл распадается на небольшие шарики. Через несколько минут кислоту разбавляют водой, и еще через 10 мин. ее тщательно отмывают. Путем нового промывания разбавленной соляной кислотой галлий снова приобретает свой металлический блеск (вероятно, в связи с разрушением поверхностного слоя окисла) и небольшие шарики сливаются.

При очистке приблизительно 5% галлия переходит в раствор. Хотя соляная кислота и не применяется в смеси с азотной кислотой, галлий спектроскопически оказывается свободным от платины, а также от свинца и олова.

Свойства. Ат. вес 69,72. Похожий на свинец серый металл с синеватым блеском. Т. пл. 29,78°. В расплавленном виде обладает серебристо-белым блеском; отличается резко выраженной способностью к переохлаждению, однако затвердевает при соприкосновении с твердым галлием. Т. кип. 2064°. Устойчив к действию воздуха. D 5,90; $D^{30}_{ж}$ 6,09. Кристаллизуется по типу $A11$. Твердость 1,5.

Литература. Sebba F., Pugh W., J. Chem. Soc. (London), **1937**, 1373; Moser L., Brukl A., Monatsh. Chem., **51**, 325 (1929); Brauer G., частное сообщение.

РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГАЛЛИЯ В КИСЛОТАХ

ПЕРХЛОРАТ ГАЛЛИЯ (III) $Ga(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$

Галлий, правда, лишь немного положительнее цинка; в результате пассивирования он растворяется в минеральных кислотах лишь очень медленно. Наиболее активно на него действует горячая концентрированная азотная ки-

слота, которая растворяет 5 *г* галлия в течение 10 час.

По Себба и Пафу, можно, однако, ускорить растворение галлия в концентрированной азотной кислоте. Для этого металлу, распавшемуся при действии азотной кислоты на небольшие шарики, попеременно то дают затвердеть в порошок охлаждением смеси его с кислотой, то снова нагревают.

По Фостеру, концентрированная хлорная кислота особенно в смеси с концентрированной серной кислотой растворяет галлий значительно быстрее, чем концентрированная азотная кислота. 5 *г* галлия переходят в раствор при нагревании с 60 *мл* 72%-ной хлорной кислоты уже через час.

При охлаждении образовавшийся в результате $Ga(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ выделяется почти полностью в таком крупнокристаллическом виде, что его легко можно отфильтровать от раствора на стеклянной пористой пластинке. Влажные кристаллы не должны соприкасаться с органическими веществами (с фильтровальной бумагой, роговым шпателем), так как концентрация хлорной кислоты, удерживаемой кристаллами, вследствие удаления воды в результате образования гексагидрата, становится выше 72%.

Для высушивания кристаллы в течение часа нагревают в вакууме до 125°.

Свойства. Мол. вес 476,19. Очень хорошо растворим в воде и спирте; расплывается на воздухе. При атмосферном давлении разлагается, начиная с 175°, в вакууме—начиная с 155°. При медленном выделении образуются крупные октаэдры кубической системы.

Литература. Sebba F., Pugh W., J. Chem. Soc. (London), **1937**, 1373; Foster L. S., J. Am. Chem. Soc., **61**, 3122 (1939).

ТРИМЕТИЛГАЛЛИЙ, ТЕТРАМЕТИЛДИГАЛЛАН, ДИГАЛЛАН

$Ga(CH_3)_3$, $Ga_2H_2(CH_3)_4$, Ga_2H_6

По Вибергу и Иогансену, Ga_2H_6 образуется при взаимодействии триэтиламина с тетраметилдигалланом; последний получают действием тлеющего электрического разряда на смесь триметилгаллия с водородом.

Ввиду чувствительности этих веществ к действию воздуха, влаги и смазочных веществ для кранов, работы с ними проводят в высоковакуумной установке Штока (см. стр. 53). Последняя сконструирована по указаниям Виберга и Зюттерлина; однако каждая ловушка должна быть связана, кроме того, через клапан Штока с насосной проводкой большого диаметра, чтобы во время каждого переноса вещества можно было путем откачивания поддерживать наилучший вакуум.

Фракционированная перегонка проводится на фракционировочном приборе, вмонтированном в высоковакуумную установку по Клузиусу и Риккобони (ср. также стр. 55); этот прибор можно упростить, по Клузиусу, направляя ток пара через регулируемый керамический конусный клапан (ср. стр. 50) в конденсационные сосуды.

а) ТРИМЕТИЛГАЛЛИЙ

$$\underset{139,44}{2Ga} + \underset{692,01}{3Hg(CH_3)_2} = \underset{229,62}{2Ga(CH_3)_3} + \underset{601,83}{3Hg}$$

По Вибергу, Иогансену и Штехеру, 7,0 *г* галлия и 0,5 *г* ртути запаивают без доступа воздуха вместе с 15,9 *г* диметилртути, очищенной путем фракционированной перегонки, в реакционный сосуд с вытянутым капилляром и в течение 4 суток смесь нагревают при 110°. После этого сосуд присоединяют к высоковакуумной установке, и летучую часть продукта реакции перегоняют и конденсируют в ловушках, охлаждаемых жидким азотом. Отсюда выделяют фракцию, перегоняющуюся при 0° (со смесью иода с водой в качестве охлаждающей жидкости в приборе Клузиуса) до давления 64 *мм* рт. ст. и из этой фракции путем перегонки при 0° и 64,5 *мм* рт. ст. получают 0,8 *г* чистого $Ga(CH_3)_3$.

Остаток от перегонки вместе с еще не вступившей в реакцию диметилртутью снова конденсируют в реакционном сосуде, где находятся остаточные галлий и ртуть, и продолжают реакцию путем медленного нагревания в течение 5 суток до 120°; после аналогичной обработки продуктов реакции получают дополнительно 1,35 *г* чистого $Ga(CH_3)_3$.

Второе и третье продолжение синтеза (в течение 10 и 6 суток при 130°) позволяет получить еще 3,08 и 1,3 *г* $Ga(CH_3)_3$.

Общий выход $Ga(CH_3)_3$ 6,53 *г* (по теоретическому расчету 6,61 *г*).

Свойства. Мол. вес 114,82. Т. пл.—15,8°. Давление пара при 0° 64,5 *мм* рт. ст. Т. кип. 55,7° (при 762 *мм* рт. ст.). Очень чувствителен к действию кислорода

б) ТЕТРАМЕТИЛДИГАЛЛАН

$$\underset{229,62}{2Ga(CH_3)_3} + nH_2 = \underset{201,58}{Ga_2H_2(CH_3)_4} + 2CH_4\,(C_2H_6)$$

По Вибергу и Иогансену и Вибергу и Штехеру, пользуясь экспериментальной установкой, принципиально сходной с установкой Штока и Зюттерлина, электролитический водород насыщают

триметилгаллием при 760 *мм* рт. ст. и —44° (соотношение $H_2 : Ga(CH_3)_3 = 200 : 1$) и подвергают действию электрического разряда в охлаждаемом водой со льдом разрядном сосуде при 12,2 *мм* рт. ст. и токе 3,4 *ма*. Водород перед этим очищают от следов кислорода путем пропускания его через нагретый до 300° платинированный асбест с вымораживанием образовавшейся воды, при этом водород освобождается также от присутствовавшей влаги.

Образовавшийся $Ga_2H_2(CH_3)_4$ вымораживают из тока водорода жидким азотом; путем фракционированной перегонки при комнатной температуре и конденсации при —30° его отделяют от одновременно с ним вымороженного непрореагировавшего $Ga(CH_3)_3$, конденсирующегося при —80°, а также от образовавшихся в качестве побочного продукта газообразных углеводородов, сжижающихся при —196°. Выход 60—70%.

Свойства. Бесцветная очень вязкая, сравнительно малолетучая жидкость, затвердевает в виде стекловидной массы и размягчается медленно, без определенной точки плавления. Давление пара при 0° 0,5 *мм* рт. ст., при комнатной температуре 2 *мм* рт. ст., при 95° 64 *мм* рт. ст. Вычисленная т. кип. 172°, однако начиная со 130° продукт разлагается на $Ga(CH_3)_3$, галлий и водород. $Ga_2H_2(CH_3)_4$ очень чувствителен к действию кислорода, влаги и смазочных веществ для кранов.

в) ДИГАЛЛАН]

$$\underset{604,74}{3Ga_2H_2(CH_3)_4} + \underset{404,76}{4N(C_2H_5)_3} = \underset{863,96}{4Ga(CH_3)_3 \cdot N(C_2H_5)_3} + \underset{145,49}{Ga_2H_6}$$

По Вибергу и Иогансену, конденсируют в ловушке (в молярном соотношении 3 : 4) 235,1 *мг* тетраметилдигаллана и 157,5 *мг* триэтиламина, полностью освобожденного от влаги путем высушивания над стружками натрия и последующей фракционированной перегонки. Затем, запаяв реакционный сосуд, снова нагревают смесь до плавления. При умеренном нагревании протекает реакция с образованием триметилтриэтиламингаллия и дигаллана. Продукты реакции разделяют путем фракционированной перегонки при комнатной температуре, причем $Ga(CH_3)_3 \cdot N(C_2H_5)_3$ (давление пара 0,04 *мм* рт. ст. при 0°, т. пл. 96,0°, т. кип. 167°) конденсируют при —10°, а Ga_2H_6 при —196°.

Выход 56,5 *мг* (по теоретическому расчету 56,8 *мг*).

Свойства. Бесцветная легкоподвижная жидкость. Т. пл. —21,4°; давление пара при 0° 2,5 *мм* рт. ст., при 54° 49,1 *мм* рт. ст. Вычисленная т. кип. 139°, однако начиная от 130° и ниже наблюдается распад на галлий и водород.

Литература. Wiberg E., Johannsen Th., Die Chemie, **55**, 38 (1942); Johannsen Th., диссертация, München, 1941; Stock A., Ber. dtsch. chem. Ges., **A54**, 142 (1921)*; Wiberg E., Sütterlin W., Z. anorg. Chem., **202**, 1 (1931); Clusius K., Riccoboni L., Z. phys. Chem., (B) 38, 81 (1938); Stock A., Z. Electrochem., **39**, 256 (1933); Wiberg E., Johannsen Th., Stecher O., Z. anorg. Chem., **251**, 114 (1943); Wiberg E., Stecher O., частное сообщение; Stock A., Sütterlin W., Ber. dtsch. chem. Ges., **67**, 407 (1934).

ГИДРИД ЛИТИЯ-ГАЛЛИЯ (ЛИТИЙ-ГАЛЛИЙ-ГИДРИД) $LiGaH_4$

$$\underset{176,09}{GaCl_3} + \underset{31,80}{4LiH} = \underset{127,20}{3LiCl} + \underset{80,69}{LiGaH_4}$$

Согласно Фингольту, Бонду и Шлезингеру, $LiGaH_4$ можно получить аналогично $LiAlH_4$ (см. стр. 383). Для его получения применяют реакционный сосуд со шлифами, к которому сбоку припаяна согнутая трубка. В трубку вносят 470 *мг* LiH (четырехкратный избыток) и реакционный сосуд присоединяют при помощи шлифа к высоковакуумной установке Штока таким образом, чтобы его можно было поворачивать в муфте шлифа (ср. стр. 53 и сл.). Затем в реакционный сосуд возгоняют 599 *мг* безводного $GaCl_3$ и при охлаждении жидким азотом конденсируют в нем еще около 5 *мл* абсолютного этилового эфира. Последний медленно нагревают до тех пор, пока $GaCl_3$ не растворится в нем, и снова охлаждают раствор до —80°.

Затем из боковой трубки путем осторожного поворачивания шлифа медленно добавляют к эфиру LiH. После того как первая энергичная реакция замедлится, дают реакционному сосуду постепенно нагреться до комнатной температуры. Под конец эфирный раствор $LiGaH_4$ действием азота, не содержащего двуокиси углерода, выдавливают на стеклянную пористую фильтровальную пластинку и таким путем отделяют его от избытка LiH и от выделившегося LiCl.

После отгонки эфира в вакууме при комнатной температуре $LiGaH_4$ остается в виде белого вещества. Для анализа конечный продукт подвергают гидролизу и измеряют выделяющийся при этом объем водорода. Галлий определяют в виде 8-оксихинолината. Выход продукта 93%-ной чистоты 76%. Выход зависит главным образом от того, насколько тщательно отмыт

* См. гл. I, стр. 53.

LiCl, а степень чистоты от того, насколько полно удален из препарата эфир.

При нагревании $LiGaH_4$ разлагается на галлий и, вероятно, на LiH и водород.

Литература. Finholt A. E., Bond A. C., jr., Schlesinger H. J., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1199 (1947); Wiberg E., Schmidt M., Z. Naturforsch., **6b**, 171 (1951).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ГАЛЛИЙ (ТРИХЛОРИД ГАЛЛИЯ)

$GaCl_3$

I. $$Ga_2O_3 + 3SOCl_2 = 2GaCl_3 + 3SO_2$$
$$187{,}44 \quad 356{,}94 \quad 352{,}18 \quad 192{,}21$$

По Гехту, Яндеру и Шляпману, 2,5 *г* прокаленной Ga_2O_3 нагревают приблизительно с 8 *мл* $SOCl_2$ (2—3-кратный избыток) в обыкновенной толстостенной запаянной трубке в течение нескольких часов до 200°. При этом происходит полное хлорирование Ga_2O_3. Перед вскрытием трубки ее охлаждают до —10°, чтобы понизить давление, вызванное образованием сернистого ангидрида. Затем дают испариться при комнатной температуре, отгоняют избыток $SOCl_2$ (т. кип. 75,7°) и, наконец, при 220° отгоняют $GaCl_3$.

По Фишеру и Юберману, $GaCl_3$ можно получить в совершенно чистом состоянии путем возгонки в вакууме в кварцевом приборе.

II. По Клемму и Тильку, Ga_2O_3 можно перевести в $GaCl_3$ путем нагревания в токе смеси хлора с чытереххлористым углеродом; с одним газообразным хлором Ga_2O_3 заметно не реагирует приблизительно до 800°.

III. $$Ga + 1^1/_2Cl_2 = GaCl_3$$
$$69{,}72 \quad 106{,}37 \quad 176{,}09$$

По Ричардсу, Крейгу и Самешима, для получения $GaCl_3$ «сжигают» металлический галлий в токе хлора. $GaCl_3$ можно получить в спектроскопически чистом состоянии путем повторной фракционированной возгонки в токе хлора и азота и, наконец, в вакууме.

IV. По Гейне, для получения и отгонки $GaCl_3$ металлический галлий нагревают в токе сухого хлористого водорода лучше всего при 200—400°.

Свойства. Бесцветные игольчатые очень гигроскопичные кристаллы; дымят и легко расплываются на воздухе.

Т. пл. 77,9°; т. кип. 201,3°. D 2,47.

$GaCl_3$ растворяется в воде с сильным выделением тепла. В эфире очень легко растворим; при встряхивании водного раствора $GaCl_3$ (лучше всего 5,5 н. по соляной кислоте) с равным объемом эфира (подвергнутого предварительно многократному встряхиванию с 5,5 н. раствором соляной кислоты) извлекается 98% $GaCl_3$ (коэффициент распределения=75, рис. 216). [E. H. Swift, J. Am. Chem. Soc., **46**, 2375 (1924)].

По Фишеру и Ляутеру, для избирательного экстрагирования из водной соляной кислоты еще лучше применять [герм. пат. 801986 (1949)] другие эфиры, например диизопропиловый и диизобутиловый, так как они отличаются меньшей растворимостью в воде и поэтому потери в этом случае значительно меньше, чем при этиловом эфире, особенно при многократно повторяемых операциях. Фишер и Ляутер доказали также, что оптимальные условия для водной фазы связаны с определенной концентрацией, но не соляной кислоты, а главным образом ионов Cl^- и поэтому значительную часть соляной кислоты можно заменить эквивалентным количеством какого-нибудь легко растворимого хлорида металла.

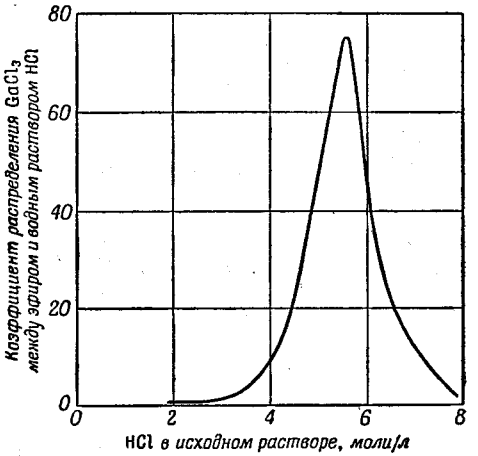


Рис. 216. Коэффициент распределения треххлористого галлия между эфиром и водной фазой в зависимости от концентрации в исходном растворе.

Литература. I. Hecht H., Jander G., Schlapmann H., Z. anorg. Chem., **254**, 255 (1947); Fischer W., Jübermann O., ibid., **227**, 227 (1936).

II. Klemm W., Tilk W., Z. anorg. Chem., **207**, 161 (1932).

III. Richards T. W., Craig W. M., Sameshima J., Proc. nat. Acad. Sci. (Washington), **4**, 387 (1918).

IV. Heyne G., диссертация, Rostock, 1935.

ТРЕХБРОМИСТЫЙ ГАЛЛИЙ (ТРИБРОМИД ГАЛЛИЯ)

$GaBr_3$

$$Ga + 1^1/_2Br_2 = GaBr_3$$
$$69{,}72 \quad 239{,}75 \quad 309{,}47$$

По Клемму и Тильку, металлический галлий нагревают в токе азота или двуокиси углерода, насыщенном бромом. Сначала образуется прозрачный, как вода, расплав, окрашивающийся растворенным в нем бромом в цвет от желтого

до красно-бурого (после того как весь галлий прореагирует). По окончании бромирования $GaBr_3$ перегоняют в приемник в токе индифферентного газа, свободного от брома. При этом он одновременно очищается от растворившегося в нем брома.

По Фишеру и Юберману, $GaBr_3$ можно получить путем вакуумной возгонки в кварцевом приборе в совершенно чистом состоянии.

Свойства. Бесцветные очень гигроскопичные кристаллы. Т. пл. 121,5°; т. кип. 279°. D 3,69.

Литература. Klemm W., Tilk W., Z. anorg. Chem., 207, 161 (1932); Fischer W., Jübermann O., ibid., 227, 227 (1936).

ТРЕХИОДИСТЫЙ ГАЛЛИЙ (ТРИИОДИД ГАЛЛИЯ)

GaJ_3

$$Ga + 1^1/_2 J_2 = GaJ_3$$
$$69{,}72 \quad 380{,}73 \quad 450{,}45$$

По Клемму и Тильку, GaJ_3 получают в изображенном на рис. 217 приборе. В среднюю часть его вносят металлический галлий, в

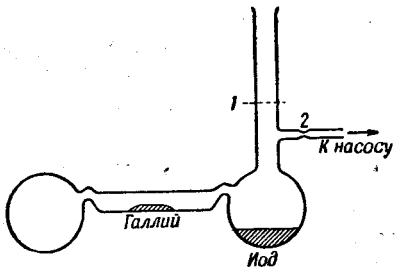


Рис. 217. Получение трехиодистого галлия.
1, 2—места для запаивания.

правую—вычисленное количество иода. После эвакуирования из прибора воздуха и запаивания прибора иод возгоняют попеременно то в одну, то в другую сторону трубки над нагретым галлием до тех пор, пока все количество галлия не вступит в реакцию. При этом галлий во время реакции горит отчетливо светящимся пламенем.

Иодид очищают, по Фишеру и Юберману, путем выпаривания в вакууме в кварцевом приборе.

Свойства. Светложелтые дымящие на воздухе гигроскопичные кристаллы. Расплав окрашен в оранжево-бурый цвет. Т. пл. 212°; т. кип. 346°. D 4,15.

Литература. Klemm W., Tilk W., Z. anorg. Chem., 207, 161 (1932); Fischer W., Jübermann O., ibid., 227, 227 (1936).

ДВУХЛОРИСТЫЙ ГАЛЛИЙ И ДВУБРОМИСТЫЙ ГАЛЛИЙ (ДИХЛОРИД ГАЛЛИЯ И ДИБРОМИД ГАЛЛИЯ)

$GaCl_2$; $GaBr_2$

ДВУХЛОРИСТЫЙ ГАЛЛИЙ

По Мишеру и Верли, для получения $GaCl_2$ над металлическим галлием, подвергаемым умеренному нагреванию в трубке из стекла пирекс, пропускают сухой хлористый водород. При этом частично образуется и весьма легко летучий $GaCl_3$. Путем нагревания продукта реакции с избытком металлического галлия в запаянной эвакуированной трубке из стекла пирекс можно получить чистый $GaCl_2$.

При вторичной возгонке легко отделяется некоторое количество галлия, которое образовалось при частичном диспропорционировании $GaCl_2$ на $GaCl_3$ и галлий.

Свойства. Мол. вес 140,63. Т. пл. 170,5°. При температуре выше 200° происходит диспропорционирование с образованием $GaCl_3$ и галлия.

ДВУБРОМИСТЫЙ ГАЛЛИЙ

По Мишеру и Верли, $GaBr_2$ получают вполне аналогично $GaCl_2$, заменив хлористый водород током высушенной двуокиси углерода, насыщенной парами брома.

Литература. Miescher E., Wehrli M., Helv. phys. Acta, 7, 331 (1934).

ГИДРООКИСЬ ГАЛЛИЯ

$Ga(OH)_3$, $GaO(OH)$

ГИДРООКИСЬ ГАЛЛИЯ

По Лаубенгайеру и Энглу, кристаллический $Ga(OH)_3$ можно получить следующим образом. Раствор $GaCl_3$ осаждают при 90° раствором аммиака, гидроокись хорошо промывают и нагревают с 6 *мл* воды в автоклаве емкостью 15 *мл* в течение около 89 час. приблизительно при 167°. Образуется очень тонкий порошок, содержащий воду в количестве, почти точно соответствующем гидроокиси галлия (III), и обладающий характерной метастабильной решеткой; эта решетка при продолжительном нагревании (например, в общей сложности в продолжение 166 час. при 170°) переходит в решетку метагидроокиси $GaO(OH)$, соответствующую структуре диаспора (см. ниже).

Свойства. Мол. вес 120,74. Кристаллическая $Ga(OH)_3$ растворима в разбавленных минеральных кислотах.

МЕТАГИДРООКИСЬ ГАЛЛИЯ

По Бёму и Каану, GaO(OH) со структурой диаспора образуется при медленном осаждении раствора галлата натрия двуокисью углерода из воздуха.

По Миллигану и Вейзеру, к раствору $GaCl_3$ добавляют точно такое количество раствора аммиака, которое способно снова растворить осажденную гидроокись, после чего раствор помещают в эксикатор над концентрированной серной кислотой. Приблизительно через 2 недели почти весь присутствующий галлий выпадает в виде кристаллической метагидроокиси. Путем декантации его отмывают от ионов Cl^- и высушивают при комнатной температуре. По Лаубенгайеру и Энглу, гидроокись галлия, осажденную при 30—40° или при 90° раствором NH_3 и отмытую от ионов, нагревают с 6 *мл* воды в автоклаве емкостью 15 *мл* приблизительно в течение 100 час. (или даже больше) до температуры 110—300°; при этом получается метагидроокись в форме хорошо образованных, но мелких кристаллов, которые можно высушить при 105° без разложения.

В области температур вблизи 170° может образоваться кристаллическая $Ga(OH)_3$ в качестве метастабильного промежуточного соединения (см. выше).

Свойства. Мол. вес 102,73. Кристаллическая GaO(OH) легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Кристаллизуется по типу диаспора (тип EO_2). При нагревании в автоклаве до температуры выше 305° она превращается в β-Ga_2O_3.

Литература. Laubengayer A. W., Engle H. R., J. Am. Chem. Soc., 61, 1210 (1939); Böhm J., Kahan G., Z. anorg. Chem., 238, 350 (1938); Milligan W. O., Weiser H. B., J. Am. Chem. Soc., 59, 1670 (1937).

ТРЕХОКИСЬ ГАЛЛИЯ

α-Ga_2O_3, β-Ga_2O_3

АЛЬФА-ТРЕХОКИСЬ ГАЛЛИЯ

По Гольдшмидту, Барту и Лунде, а также по Лаубенгайеру и Энглу, горячий концентрированный раствор $NaHCO_3$ приливают к горячему раствору $GaCl_3$ и продолжают кипятить полученную смесь до полного осаждения гидроокиси галлия. Первоначально студенистый осадок промывают горячей водой до исчезновения реакции на ион Cl^-; при этом он отчасти подвергается процессу старения.

После высушивания в продолжение часа на воздухе при комнатной температуре препарат нагревают в платиновом тигле до 425°. Гидроокись может при этом в течение 24 час. потерять содержащуюся в ней воду (остается 1,5—4%) при одновременной кристаллизации. Однако она часто кристаллизуется плохо и содержит даже после нагревания в течение двух недель еще около 20% воды. Полное термическое обезвоживание α-Ga_2O_3 невозможно, так как при необходимых для этого температурах она превращается в β-Ga_2O_3.

Свойства. Мол. вес 187,44. В воде чрезвычайно плохо растворима, с разбавленными минеральными кислотами реагирует лишь медленно. D 6,44. Кристаллизуется по типу корунда (тип D 51). При нагревании на воздухе до 600° происходит медленное монотропное превращение в β-Ga_2O_3. В автоклаве под давлением паров воды при температуре выше 305° превращается в β-Ga_2O_3, при температуре ниже 305°—в GaO(OH) (см. выше).

БЕТА-ТРЕХОКИСЬ ГАЛЛИЯ

По Клемму и Фогелю, для получения β-Ga_2O_3 нагреванием промытой гидроокиси на воздухе необходимо применить температуру по меньшей мере 1000—1250°, чтобы образовалась совершенно безводная кристаллическая β-Ga_2O_3.

По Лаубенгайеру и Энглу, совершенно безводная β-Ga_2O_3 образуется в автоклаве из гидроокиси галлия под давлением водяного пара уже при нагревании до 420° в течение 74 час.

Свойства. Т. пл. 1740°. Нерастворима в разбавленных и концентрированных минеральных кислотах. D 5,88. Кристаллизуется в моноклинной или ромбической системах.

Литература. Goldschmidt V. M., Barth T., Lunde G., Skr. Akad. Oslo, 1925, № 7, S. 24; Laubengayer A. W., Engle H. R., J. Am. Chem. Soc., 61, 1210 (1939); Klemm W., v. Vogel H. U., Z. anorg. Chem., 219, 45 (1934).

ОДНООКИСЬ ГАЛЛИЯ

Ga_2O

$$Ga_2O_3 + 4Ga = 3Ga_2O$$
$$187{,}44 \quad 278{,}88 \quad 466{,}32$$

По Бруклю и Ортнеру, а также по Клемму и Фогелю, Ga_2O_3 растирают с избытком расплавленного галлия и нагревают в кварцевом приборе, применяемом для синтеза AlF (рис. 213, стр. 384) в вакууме, создаваемом диффузионным ртутным насосом. Между насосом и прибором необходимо включить вымораживающую ловушку, охлаждаемую сухим льдом, чтобы ртуть не могла конденсироваться в холодильнике. Нагревать следует медленно, чтобы начинающаяся при 500° возгонка Ga_2O_3 не произошла внезапно, что могло бы вызвать разбрызги-

вание по холодильнику части смеси, состоящей из Ga_2O_3 и галлия.

По Клемму и Шникку, продукт реакции содержит вычисленное для Ga_2O количество кислорода лишь после многократного повторения перегонки в вакууме с избытком металлического галлия.

Свойства. Мол. вес 155,44. Чернобурый порошок. В токе инертного газа (1 *ат*) заметно испаряется при 660°, в высоком вакууме испаряется, начиная от 500°. Устойчив на сухом воздухе. В вакууме при 700° распадается с образованием Ga_2O_3 и галлия.

Литература. Brukl A., Ortner G., Z. anorg. Chem., 203, 23 (1931); Klemm W., v. Vogel H. U., ibid., 219, 45 (1934); Klemm W., Schnick J., ibid., 226, 353 (1936).

СЕРНИСТЫЙ ГАЛЛИЙ (III) [СУЛЬФИД ГАЛЛИЯ (III)]

Ga_2S_3

I. $$2Ga + 3S = Ga_2S_3$$
$$139{,}44 \quad 96{,}20 \quad 235{,}64$$

По Бруклю и Ортнеру, через нагретый до 1200—1300° металлический галлий пропускают в токе азота пары серы; при этом галлий переходит в желтый сульфид Ga_2S_3. Чтобы добиться полноты реакции, пропускание паров серы повторяют дважды—каждый раз после измельчения продукта реакции в порошок.

По Хану и Клинглеру, для непосредственного синтеза Ga_2S_3 из галлия и серы проще применить прибор для получения GaS, описанный Фогелем и Клеммом (см. ниже) (температура реакции 1250°).

II. $$Ga_2O_3\,[\text{или } 2Ga(OH)_3] + 3H_2S = Ga_2S_3 +$$
$$187{,}44 \quad [241{,}50] \quad 102{,}27 \quad 235{,}64$$
$$+ 3H_2O\,[\text{или } 6H_2O]$$
$$54{,}06 \quad [108{,}12]$$

По Клемму и Фогелю, Ga_2O_3 нагревают в токе сероводорода, очищенного путем конденсации при охлаждении сухим льдом, сначала в течение 14 час. при 600—700°, а затем в течение 4 час. при 1200°. Таким образом получают Ga_2S_3, окрашенный вследствие другой степени дисперсности лишь в очень слабый желтый цвет.

По Хану и Клингеру, Ga_2S_3 можно получить при более низкой температуре и значительно быстрее, пользуясь в качестве исходного вещества вместо Ga_2O_3 высушенной при 150° $Ga(OH)_3$. При нагревании гидроокиси галлия в течение приблизительно 12 час. при температуре ниже 550° образуется α-Ga_2S_3, характеризующийся структурой цинковой обманки (типа *B*3), в то время как при 600° образуется высокотемпературная модификация β-Ga_2S_3 со структурой вюрцита (типа *B*4).

Свойства. Т. пл. 1255° (в вакууме). На воздухе медленно разлагается с выделением H_2S. *D* 3,747 (α-Ga_2S_3); *D* 3,676 (β Ga_2S_3) (рентгенографически). Температура перехода лежит в пределах 550—600°.

Литература. Brukl A., Ortner G., Naturwiss., 18, 393 (1930); Monatsh. Chem., 56, 358 (1930); Hahn H., Klingler W., Z. anorg. Chem., 259, 135 (1949); Klemm W., v. Vogel H. U., ibid., 219, 45 (1934); Klemm W., Meisel K., v. Vogel H. U., ibid., 190, 136 (1930).

СЕРНИСТЫЙ ГАЛЛИЙ (II) [СУЛЬФИД ГАЛЛИЯ (II)]

GaS

$$Ga + S = GaS$$
$$69{,}72 \quad 32{,}07 \quad 101{,}79$$

По Клемму и Фогелю, в запаянную с одной стороны кварцевую трубку диаметром 8 *мм* отвешивают небольшое количество галлия, оттягивают трубку на расстоянии 5 *см* от нижнего конца до диаметра 2 *мм* и сгибают ее в этом месте под прямым углом. В свободное колено вводят теоретически вычисленное количество серы для образования GaS и запаивают это колено в вакууме.

Затем серу в колене трубки, где она находится, нагревают до такой степени, чтобы трубка все время была заполнена парами. Чтобы ввести в реакцию галлий, другой конец трубки необходимо нагревать пламенем паяльной горелки. Для повышения температуры необходимо в конце реакции добавлять к воздуху для паяльной горелки некоторое количество кислорода.

После того как сера полностью прореагирует с галлием, колено, в котором находился галлий и в котором после реакции содержится GaS, охлаждают водой для конденсации остатка серы. Затем реакционную трубку запаивают у места сгиба, а GaS для достижения полноты реакции нагревают еще в продолжение получаса в тигельной печи при 1100°. После вскрытия трубки из нее можно легко удалить GaS.

Свойства. GaS окрашен в желтый цвет; кристаллизуется в виде листочков. Устойчив к действию воды. Т. пл. 965°. *D* 3,86.

Литература. Klemm W., v. Vogel H. U., Z. anorg. Chem., 219, 45 (1934).

СЕРНИСТЫЙ ГАЛЛИЙ (I) [СУЛЬФИД ГАЛЛИЯ (I)]

Ga_2S

$$GaS + Ga = Ga_2S$$
101,79 69,72 171,51

По Клемму и Фогелю и в соответствии с данными Брукля и Ортнера, поскольку прямой синтез из галлия и серы невозможен, поступают следующим образом. Растирают взятый в избытке расплавленный галлий с GaS, к которому для лучшего смачивания подмешивают Ga_2S_3; смесь нагревают в приборе, описанном при изложении синтеза AlF (см. рис. 213, стр. 384), в высоком вакууме при 700—720°. При более высокой температуре возгон Ga_2S слишком беден серой.

Свойства. Препарат цвета от серого до серо-черного. На воздухе выделяет сероводород и медленно окисляется; цвет при этом переходит в зеленый. *D* 4,18.

Литература. Klemm W., v. Vogel H. U., Z. anorg. Chem., 219, 45 (1934); Brukl A., Ortner G., Monatsh. Chem., 56, 36 (1930).

СУЛЬФАТ АММОНИЯ-ГАЛЛИЯ (III)

$NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

По Фейту, раствор $GaCl_3$ вместе с вычисленным количеством серной кислоты выпаривают досуха и образовавшийся сульфат растворяют в воде. При внесении в раствор при помешивании твердого $(NH_4)_2SO_4$ из раствора выпадают образовавшиеся квасцы в виде кристаллической муки. Содержащиеся в небольшом количестве примеси остаются растворенными в маточном растворе.

Для окончательной очистки квасцы перекристаллизовывают из не слишком горячей воды во избежание образования основных солей.

Синоним. Аммоний-галлиевые квасцы.

Свойства. Мол. вес 496,07. Бесцветные кристаллы, изоморфные с соответствующими алюминиевыми квасцами. При 25° 1 часть растворяется в 3,24 частях воды. При нагревании выпадают основные соли. *D* 1,777.

Литература. Feit W., Angew. Chem., **46**, 216 (1933).

СЕЛЕНИДЫ ГАЛЛИЯ

Ga_2Se_3, GaSe, Ga_2Se

Ga_2Se_3 и GaSe

$$2Ga + 3Se = Ga_2Se_3; \quad Ga + Se = GaSe$$
139,44 236,88 376,32 69,72 78,96 148,68

Согласно Клемму и Фогелю, Ga_2Se_3 и GaSe можно получить по методу, описанному при изложении синтеза GaS (см. стр. 402). Реакция протекает лишь при температуре светлокрасного каления и сопровождается появлением пламени.

Ga_2Se

По Клемму и Фогелю, Ga_2Se нельзя получить непосредственным синтезом из элементов. При нагревании соответствующих количеств галлия и селена по методу, описанному при изложении синтеза GaS (см. стр. 402), сначала получаются лишь высшие селениды, смешанные с металлическим галлием. Однако при нагревании этого промежуточного продукта в высоком вакууме в приборе, применяющемся для получения AlF (см. рис. 213, стр. 384), образуется рентгенографически однородный возгон состава Ga_2Se.

Свойства. Ga_2Se_3: в компактной форме черное, а в тонкоизмельченной — красное вещество, довольно твердое и хрупкое. Т. пл. 1020°. *D* 5,203 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу *B3* (по типу цинковой обманки).

GaSe: кристаллизуется в темнокоричневых листочках с жирным блеском. Т. пл. 960°. *D* 5,03.

Ga_2Se: мол. вес 218,40. Кристаллы черного цвета. *D* 5,02.

Литература. Klemm W., v. Vogel H. U., Z. anorg. Chem., 219, 45 (1934); Hahn H., Klingler W., ibid., 259, 135 (1949).

ТЕЛЛУРИДЫ ГАЛЛИЯ

Ga_2Te_3, GaTe

По Клемму и Фогелю, Ga_2Te_3 и GaTe получают по методу, описанному при изложении синтеза GaS (см. стр. 402).

Свойства. Ga_2Te_3: мол. вес 522,27. Черное твердое и довольно хрупкое вещество. Т. пл. 790°. *D* 5,57.

GaTe: мол. вес 197,33. Черные мягкие и легкоизмельчаемые листочки с жирным блеском. Т. пл. 824°. *D* 5,751 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу *B3* (по типу цинковой обманки).

Литература. Klemm W., v. Vogel H. U., Z. anorg. Chem., 219, 45 (1934); Hahn H., Klingler W., ibid., 259, 135 (1949).

АЗОТИСТЫЙ ГАЛЛИЙ (НИТРИД ГАЛЛИЯ)

GaN

I. $$Ga + NH_3 = GaN + 1^1/_2H_2$$
69,72 17,03 83,73 3,03

По Хану и Юза, для получения GaN, в соответствии с работами Джонсона, Парсонса и Кру, металлический галлий нагревают в корундовой лодочке в быстром токе аммиака, высушенного над металлическим натрием, в течение 2 час. при 1100°. Затем препарат измельчают и снова нагревают также в течение 2 час. Таким образом получают тонкокристаллический GaN светлосерого цвета.

II. $(NH_4)_3GaF_6 + 4NH_3 = GaN + 6NH_4F$
237,84 68,12 83,73 222,24

По Хану и Юза, аналогично синтезу InN (стр. 408), $(NH_4)_3GaF_6$ (метод получения его см. на стр. 129) нагревают при температуре 900° в течение 10 мин. в токе NH_3. Таким образом, получают чистый GaN, окрашенный, однако, в желтый цвет.

Свойства. GaN медленно растворяется в горячей серной кислоте и горячем концентрированном растворе едкого натра, но не в концентрированных соляной и азотной кислотах и не в царской водке. Устойчив на воздухе; возгоняется без разложения при 800°. *D* 6,10. Кристаллизуется по типу *B*4 (по типу вюрцита).

Литература. Hahn H., Juza R., Z. anorg Chem., 244, 111 (1940); Juza R., Hahn H., ibid., 239, 282 (1938); 244, 133 (1940); Johnson W. C., Parsons J. B., Crew M. C., J. Phys. Chem., 36, 2651 (1932).

ФОСФОРИСТЫЙ (МЫШЬЯКОВИСТЫЙ, СУРЬМЯНИСТЫЙ) ГАЛЛИЙ [ФОСФИД (АРСЕНИД, АНТИМОНИД) ГАЛЛИЯ]

GaP, GaAs, GaSb

Ga + P [или As, Sb] =
69,72 30,97 74,91 121,76
= GaP [или GaAs, GaSb]
100,69 144,63 191,48

По Гольдшмидту, эти три вещества, кристаллизующиеся по типу вюрцита (*B*3), можно получить по следующим методам.

GaP (оранжево-желтый, твердость 5) получают путем нагревания гидроокиси галлия до 500° в токе водорода, насыщенного парами фосфора.

GaAs (темносерый, твердость 4,2) образуется при нагревании Ga_2O_3 в токе водорода, насыщенного парами мышьяка.

GaSb (металлического вида, хрупкий, твердость 4,5) образуется при взаимодействии эквивалентных количеств галлия и сурьмы в атмосфере индифферентного газа.

GaBi до сих пор получить не удалось. Сплавление эквивалентных количеств галлия и висмута при 600° имеет своим результатом лишь образование смеси обоих элементов.

Литература. Goldschmidt V. M., Skr. Acad. Oslo, 1926, № 8.

ИНДИЙ

In

ВЫДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ ИЗ СВИНЦОВЫХ ОТХОДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО НЬЮ-ЙЕРСКОМУ МЕТОДУ

Свинцовые отходы, получаемые при рафинировании цинка по нью-йерскому методу, содержат 0,5—0,75% индия. Согласно Энсслину, получение индия из этих отходов осуществляют следующим образом. Пропусканием воздуха над свинцовыми отходами при температуре 800—1000° удается окислить весь индий, который при высоких температурах окисляется легче, чем свинец; последний при этом окисляется с образованием глета лишь на 10—15%. Шликер (выделяющийся перед переходом свинца в глет), богатый железом и цинком, содержит лишь незначительное количество индия (0,2—0,4%), а поэтому его удаляют раньше. Содержание индия в первых 10—15% полученного глета, в которых концентрируется весь индий, составляет в среднем 4,5%, причем первые части глета богаче индием, чем последующие. Часть индия при превращении свинца в глет теряется в результате улетучивания.

Металлический свинец, еще содержащийся в свинцовом глете, расплющивается при измельчании глета в стальной ступке, и его можно отсеять через тонкое сито. Просеянный глет для полного растворения следует обработать таким количеством теплой серной кислоты (содержание H_2SO_4 150 *г/л*), чтобы раствор после этого еще содержал около 25—40 *г* свободной H_2SO_4 на 1 *л*. Из раствора, содержащего наряду со всем количеством индия еще цинк, медь, кадмий и немного свинца и олова, индий вместе с другими более благородными металлами осаждают в виде металлического шлама, подвешивая в раствор пластины из чистого цинка. Выделившийся шлам отфильтровывают, промывают, хорошо отжимают, а затем сплавляют в королек под слоем смеси цианистого калия с едким натром (1 : 1) при температуре около 600—800°.

Полученный таким образом сырой индий содержит 2—5% примесей, например 0,8% Pb, 0,5% Zn, 0,5% Sn, 0,01—0,1% Cu и 0,01—0,05% Fe. Поскольку при последующих очистках индия методом электролиза вместе с ним может выделиться также и цинк, сырой индий сначала очищают от примеси цинка. Его нагревают во избежание потерь от разбрызгивания в достаточно длинной, запаянной снизу железной трубке до температуры 800—1000° и через расплавленный металл по узкой железной трубке продувают в течение 15 мин. водяной пар. При этом цинк улетучивается почти полностью в виде окиси и остающийся сырой индий содержит после этой обработки только 0,008% цинка.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

Сырой индий измельчают, прокатывая и разрезая на куски, и растворяют в таком количестве теплой разбавленной серной кислоты (содер-

жание H_2SO_4 100—120 *г/л*), чтобы вместе со свинцом, оловом и медью осталось нерастворенным также и небольшое количество индия. Таким образом концентрация кислоты в растворе для электролиза будет не выше той, которая необходима для предотвращения гидролиза солей индия. В качестве анода применяют листы или сетки из платины, которые должны быть расположены параллельно катоду. Если имеется возможность воспользоваться тонким листом индия, то его можно применить в качестве катода. В противном случае для этой цели можно воспользоваться отполированным до высокого блеска алюминиевым листом, предварительно хорошо протертым бензином. При испарении бензина на листе остается тончайшая маслянистая пленка, позволяющая затем легко отделить выделившийся при электролизе индий. Алюминиевый катод должен иметь несколько большие размеры, чем анод, и по краям должен быть покрыт толстым слоем воска, чтобы индий не мог переходить через края катода и выделяться на его противоположной стороне; впоследствии это затруднило бы снятие осадка индия. Электролиз проводится при температуре 20—35° и плотности тока 1 *а/дм*^{2}. Во избежание образования «почек» через каждый час добавляют на 1 *л* раствора по 1 *мл* 1%-ного раствора желатины или столярного клея.

Выделившийся индий, наконец, расплавляют, как было указано выше, под слоем смеси цианистого калия и едкого натра (1 : 1). Степень его чистоты достигает 99,95%.

Свойства. Ат. вес 114,76. Серебристо-белый и очень мягкий металл с высоким блеском. Устойчив только в сухом воздухе. Т. пл. 156,4°; т. кип. 1450°. *D* 7,31. Кристаллизуется по типу *A*6; твердость около 1,2.

Литература. Ensslin F., Die Chemie, **55**, 347 (1942) и дополнительные личные сообщения, 1948; Ensslin F., Metall und Erz, **37**, 401 (1940).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ИНДИЙ [ХЛОРИД ИНДИЯ (III)]

$InCl_3$

I. $In_2O_3 + 3SOCl_2 = 2InCl_3 + 3SO_2$

277,52 356,94 442,26 192,21

Согласно Гехту, Яндеру и Шляпману, $InCl_3$ получают по методу, описанному при изложении синтеза $GaCl_3$ (см. стр. 399). Однако, поскольку в этом случае реакцию необходимо проводить при температуре 300°, нужно пользоваться трубкой меньшего внутреннего диаметра (9 *мм*) с более толстыми стенками (3 *мм*). По удалении избытка $SOCl_2$ (т. кип. 75,7°) можно получить $InCl_3$ в чистом виде путем возгонки.

II. $In + 1^1/_2Cl_2 = InCl_3$

114,76 106,36 221,12

По Клемму, $InCl_3$ образуется при сжигании металлического индия в токе хлора, тщательно высушенного концентрированной серной кислотой и фосфорным ангидридом. Для этого пользуются кварцевой тщательно высушенной установкой с припаянными или присоединенными на шлифах частями. Хлорирование сначала протекает весьма бурно со слабым свечением; оно проходит через стадии образования одно- и двухххлористого индия, получающихся в виде расплавов. При температуре около 600° $InCl_3$, образовавшийся в качестве конечного продукта хлорирования, возгоняется и переходит в приемник в виде блестящих чешуек.

Для очистки $InCl_3$ возгоняют в токе азота или двуокиси углерода, к которым примешивают некоторое количество хлора. Возогнанный продукт охлаждают в струе инертного газа, на этот раз лишенного хлора, для удаления избытка последнего.

Свойства. Очень гигроскопичное вещество, расплывающееся на воздухе. Легко растворяется в воде со значительным выделением тепла. Легко растворим также в абсолютном спирте. Т. возг. 498°. *D* 3,45.

Литература. I. Hecht H., Jander G., Schlapmann H., Z. anorg. Chem., **254**, 255 (1947).

II. Klemm W., Z. anorg. Chem., **152**, 252 (1926); Baxter G. P., Alter C. M., J. Am. Chem. Soc., **55**, 1943 (1933).

ТРЕХБРОМИСТЫЙ ИНДИЙ [БРОМИД ИНДИЯ (III)]

$InBr_3$

$In + 1^1/_2Br_2 = InBr_3$

114,76 239,75 354,51

По Тилю, металлический индий нагревают в токе двуокиси углерода, не содержащей воздуха и насыщенной парами брома путем пропускания ее через промывную склянку с бромом, помещенную в теплую воду. Сначала образуется коричневая, постепенно осветляющаяся жидкость, состоящая из InBr и $InBr_2$, и лишь затем твердый $InBr_3$. Последний легко возгоняется с образованием блестящих кристаллических чешуек.

Для получения чистого продукта, как указывают Клемм и Диркс, в приборе не должно быть кранов, которые требуют смазки, необходимые же шлифы смазывают фосфорной кислотой.

Свойства. Т. возг. 371°. *D* 4,74.

Литература. Thiel A., Z. anorg. Chem., **40**, 317 (1904); Klemm W., Dierks F., ibid., **219**, 42 (1934).

ТРЕХИОДИСТЫЙ ИНДИЙ [ИОДИД ИНДИЯ (III)]

InJ_3

$$\underset{114,76}{In} + 1^1/_2 \underset{380,73}{J_2} = \underset{495,49}{InJ_3}$$

По Тилю, металлический индий нагревают до 150—200° в токе двуокиси углерода, не содержащей воздуха и насыщенной парами иода. Если образующийся жидкий продукт реакции окрашен избытком иода в темный красно-бурый цвет, то этот избыток отгоняют, пропуская через жидкость струю чистой двуокиси углерода при 230°.

Согласно Клемму, InJ_3 можно для очистки перегонять в вакууме (без разложения).

Свойства. Слабожелтые кристаллы, плавящиеся при 210° с образованием темнокоричневой жидкости. *D* 4,68.

Литература. Thiel A., Z. anorg. Chem., **40**, 305 (1904); Klemm W., ibid., **152**, 252 (1926).

ДВУХЛОРИСТЫЙ (ДВУБРОМИСТЫЙ, ДВУИОДИСТЫЙ) ИНДИЙ [ХЛОРИД (БРОМИД, ИОДИД) ИНДИЯ (II)]

$InCl_2$, $InBr_2$, InJ_2

$$\underset{442,26}{2InCl_3}\,[\text{или}\ \underset{709,02}{2InBr_3},\ \underset{990,98}{2InJ_3}] + \underset{114,76}{In} =$$

$$= \underset{557,01}{3InCl_2}\,[\text{или}\ \underset{823,77}{3InBr_2},\ \underset{1105,74}{3InJ_2}]$$

По Клемму и Дирксу, навески тригалогенидов тщательно сплавляют в вакууме в стеклянных сосудах с вычисленным количеством металлического индия до полного превращения их в соответствующие дигалогениды.

Для очистки продукты реакции перегоняют в вакууме. При работе с InJ_2 прибор после эвакуирования газа запаивают во избежание изменений в составе препарата вследствие потери иода.

По Алкену, Хелею и Терри, чистый $InCl_2$ можно легко получить также и путем нагревания $InCl_3$ (хуже $In(OH)_3$) до 600° (до слабого красного каления) в медленном токе смеси водорода с 15% хлористого водорода. В данном случае отсутствие влаги и кислорода не обязательно. Продукт реакции нагревают для удаления хлористого водорода в течение приблизительно $^1/_4$ часа в слабом токе азота до температуры несколько выше точки плавления. Светло-желтый расплав затвердевает при охлаждении с образованием стекловидной массы.

Свойства. $InCl_2$: мол. вес 185,67. Отличается гигроскопичностью. При действии воды разлагается на $InCl_3$ и индий. Т. пл. 235°. Уже ниже точки плавления, вероятно, разлагается на $InCl_3$ и InCl. Т. кип. около 570°. *D* 3,65. Кристаллизуется в ромбической системе.

$InBr_2$: мол. вес 274,59. При действии воды происходит диспропорционирование с образованием $InBr_3$ и красного InBr; последний медленно разлагается дальше на $InBr_3$ и индий.

InJ_2: мол. вес 368,60. Т. пл. ~ 210°. *D* 4,71.

Литература. Klemm W., Dierks F., Z. anorg. Chem., 219, 42 (1934); Aiken J. K., Haley J. B., Terry H., Trans. Faraday Soc., **32**, 1617 (1936).

ОДНОХЛОРИСТЫЙ (ОДНОБРОМИСТЫЙ, ОДНОИОДИСТЫЙ) ИНДИЙ [ХЛОРИД (БРОМИД, ИОДИД) ИНДИЯ (I)]

InCl, InBr, InJ

$$\underset{221,12}{InCl_3}\,[\text{или}\ \underset{354,51}{InBr_3},\ \underset{495,49}{InJ_3}] + \underset{229,52}{2In} =$$

$$= \underset{450,66}{3InCl}\,[\text{или}\ \underset{584,04}{3InBr},\ \underset{725,01}{3InJ}]$$

По Клемму и Дирксу, металлический взятый в избытке индий вводят в реакцию с соответствующими тригалогенидами и затем отгоняют в вакууме образовавшиеся моногалогениды.

Свойства. InCl: мол. вес 150,22. Образует две энантиотропные модификации: одну—желтую, чувствительную к свету и другую—красную, не чувствительную. При затвердевании расплава в темноте сначала образуются одновременно кристаллы желтой и красной модификации. После восьмисуточного хранения в темноте происходит полное превращение продукта реакции в желтую модификацию. Последняя снова превращается в красную при нагревании до 125—135°. Желтая модификация на свету быстро приобретает зелено-черный цвет. InCl при действии воды довольно быстро разлагается с образованием $InCl_3$ и индия. Т. пл. 225°; т. кип. 608°. *D* 4,18 (обеих модификаций).

InBr: мол. вес 194,68. InBr образует при плавлении жидкость цвета от красного до красно-бурого, а в толстых слоях до черного, затвердевающую с образованием карминово-красной массы. Вода разлагает InBr на холоду медленно, при нагревании—очень быстро с образованием $InBr_3$ и индия. Т. пл. 220°, т. кип. 662°. *D* 4,96.

InJ: мол. вес 241,68. В компактной форме имеет буро-красный цвет; в тонкорастертом или возогнанном виде—карминово-красный; в расплаве—более темный цвет; при температуре кипения—почти черный. В воде сравнительно устойчив. Т. пл. 351°; т. кип. 715°. *D* 5,32.

Литература. Klemm W., Dierks F., Z. anorg. Chem., **219**, 42 (1934).

ГИДРООКИСЬ ИНДИЯ

$In(OH)_3$

По Миллигану и Вейзеру, к раствору $InCl_3$ приливают при 100° раствор NH_3, взятый в не-

большом избытке. Осадок оставляют стоять для «старения» в течение нескольких часов при 100° под маточным раствором, затем отмывают от хлоридов и высушивают при комнатной температуре.

Свойства. Мол. вес 165,78. Образовавшаяся $In(OH)_3$ содержит еще некоторое количество адсорбированной воды; она имеет вид порошка и по кристаллической структуре отличается от In_2O_3.

При таком же осаждении, но при комнатной температуре, препарат имеет весьма слизистую консистенцию и содержит больше адсорбированной воды; однако он имеет ту же кристаллическую структуру.

Литература. Milligan W. O., Weiser H. B., J. Am. Chem. Soc., 59, 1670 (1937).

ОКИСЬ ИНДИЯ (III)

In_2O_3

По Тилю и Лукману, для получения чистой In_2O_3 гидроокись индия необходимо сначала прокалить при 850° до постоянного веса, а затем еще полчаса на воздухе при 1000°.

Свойства. Мол. вес 277,52. Желтое вещество; в воде растворяется тем легче, чем ниже была температура его прокаливания; после слабого прокаливания гигроскопично, после сильного прокаливания негигроскопично. Т. пл. около 2000°. *D* 7,04. Кристаллизуется по типу «*C*-полуторных окислов».

Литература. Thiel A., Luckmann H., Z. anorg. Chem., 172, 353 (1928).

ЗАКИСЬ ИНДИЯ [ОКИСЬ ИНДИЯ (I)]

In_2O

$$\underset{277,52}{In_2O_3} + \underset{4,04}{2H_2} = \underset{245,52}{In_2O} + \underset{36,04}{2H_2O}$$

По Клемму и Фогелю в соответствии с работами Тиля и Лукмана, In_2O_3 сначала восстанавливают водородом при температуре, не превышающей 400°, до тех пор, пока продукт восстановления не будет приблизительно соответствовать формуле In_2O (восстановление не должно продолжаться слишком долго во избежание образования металлического индия). Затем продукт восстановления возгоняют в приборе, описанном при изложении синтеза AlF (см. стр. 383). При этом необходимо выбрать такую температуру, чтобы внешняя сторона сосуда, примененного для возгонки, была нагрета до 750°, так как при более высоких температурах возогнанная In_2O разлагается.

Свойства. Черное тонкокристаллическое хрупкое и сравнительно твердое вещество, мало гигроскопичное, устойчивое к холодной воде; в соляной кислоте легко растворяется с выделением водорода; при нагревании на воздухе сгорает с образованием желтой In_2O_3. *D* 6,99.

Литература. Klemm W., v. Vogel H. U., Z. anorg. Chem., 219, 45 (1934); Thiel A., Luckmann H., ibid., 172, 353 (1928).

СУЛЬФИДЫ ИНДИЯ

In_2S_3, InS, In_2S

In_2S_3

$$\underset{277,52}{In_2O_3} + \underset{102,27}{3H_2S} = \underset{325,72}{In_2S_3} + \underset{54,06}{3H_2O}$$

По Клемму и Фогелю, нагревают In_2O_3 в токе H_2S, очищенного путем его конденсации сухим льдом, сначала 5 час. при 500°, а затем 8 час. при 700°. Таким образом получают яркокрасные, после сплавления—черные блестящие кристаллы In_2S_3.

По Хану и Клингеру, этот препарат является высокотемпературной модификацией β-In_2S_3, в то время как низкотемпературная модификация α-In_2S_3 может быть получена путем осаждения раствора соли индия (III) в буфере из уксусной кислоты и ацетата сероводородом и высушивания осадка в вакууме над фосфорным ангидридом при температуре ниже 100°.

Свойства. Т. пл. 1050° (в запаянной трубке в вакууме), α-In_2S_3 характеризуется гранецентрированной кубической решеткой, изотипной с решеткой γ'-Al_2O_3; гигроскопичное вещество; поглощает около 0,5 моля воды и снова полностью отдает эту воду при температуре ниже 300° в вакууме или же в токе сухого сероводорода; при температуре около 330° переходит необратимо в негигроскопичную модификацию β-In_2S_3, изотипную с γ-Al_2O_3 (кристаллизуется по типу $D5_7$). *D* 4,648 (рентгенографически).

InS и In_2S

$$\underset{114,76}{In} + \underset{32,07}{S} = \underset{146,83}{InS}, \quad \underset{325,72}{In_2S_3} + \underset{459,04}{4In} = 3\,\underset{784,77}{In_2S}$$

По Клемму и Фогелю, InS получают прямым синтезом из индия и серы, а In_2S—из индия и In_2S_3 методом, описанным при изложении синтеза GaS (см. стр. 402).

Свойства. InS: красно-бурое вещество. Т. пл. 692°. *D* 5,18.

In_2S: мол. вес 261,58. В компактном виде черное вещество, в тонких слоях—желтое. Устойчив к действию холодной и горячей воды. Т. пл. 653°. *D* 5,87.

Литература. Klemm W., v. Vogel H. U., Z. anorg. Chem., 219, 45 (1934); Klemm W., Meisel K., v. Vogel H. U., ibid., 190, 136 (1930); Hahn H., Klingler W., ibid., 260, 97 (1949).

СЕЛЕНИДЫ ИНДИЯ, ТЕЛЛУРИДЫ ИНДИЯ

In_2Se_3, InSe, In_2Se и In_2Te_3, InTe, In_2Te

$$\underset{229,52}{2\,In} + \underset{236,88}{3Se\ [или\ 3Te]} = \underset{382,83}{In_2Se_3}\ [или\ \underset{466,40}{In_2Te_3}]\ \underset{612,35}{}$$

$$\underset{114,76}{In} + \underset{78,96}{Se\ [или\ Te]} = \underset{127,61}{InSe}\ [или\ \underset{193,72}{InTe}]\ \underset{242,37}{}$$

$$\underset{229,52}{2\,In} + \underset{78,96}{Se\ [или\ Te]} = \underset{127,61}{In_2Se}\ [или\ \underset{308,48}{In_2Te}]\ \underset{357,13}{}$$

По Клемму и Фогелю, селениды и теллуриды одно-, двух- и трехвалентного индия синтезируют по методу, описанному для получения GaS (см. стр. 402), из отвешенных количеств простых веществ. Соединение элементов имеет место уже при нагревании до температуры пламени горелки Бунзена и сопровождается раскаливанием.

При синтезе In_2Se однородный препарат получается только при резком охлаждении расплава. Целесообразнее в этом случае сырой продукт подвергнуть возгонке в приборе, описанном при изложении синтеза AlF (см. рис. 213, стр. 384). В таком приборе In_2Te возгоняется так же легко и почти без остатка, как и Ga_2S. Состав возгона вполне соответствует теоретическому.

Свойства. In_2Se_3: черное сравнительно мягкое вещество, легко растворимое в сильных кислотах. Т. пл. 890°. *D* 5,67.

InSe: черное вещество, обладающее жирным матовым блеском, легко растирается в порошок (землистое). Т. пл. 660°. *D* 5,55.

In_2Se: черное сравнительно мягкое вещество. *D* 6,17.

In_2Te_3: черное твердое хрупкое вещество. Т. пл. 667°. *D* 5,798 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу *B*3 (по типу цинковой обманки).

InTe: в горячем состоянии серебристо-серое, в холодном—сине-стальное волокнистое вещество; легко растирается, в соляной кислоте заметно не растворяется. Т. пл. 696°. *D* 6,29.

In_2Te: темносерое вещество; трудно растирается. *D* 6,47.

Литература. Klemm W., v. Vogel H. U., Z. anorg. Chem., 219, 45 (1934); Hahn H., Klingler W., ibid., 260, 97 (1949).

АЗОТИСТЫЙ ИНДИЙ (НИТРИД ИНДИЯ)

InN

$$\underset{282,88}{(NH_4)_3InF_6} + \underset{68,12}{4NH_3} = \underset{128,77}{InN} + \underset{222,24}{6NH_4F}$$

По Хану и Юза, для получения InN пользуются корундовой лодочкой, содержащей 1 *г* тонкоизмельченного $(NH_4)_3InF_6$ (см. стр. 129), которую вводят в холодную зону кварцевой трубки, нагреваемой в электрической печи. Через трубку пропускают сильный ток аммиака, высушенного над металлическим натрием. Когда температура печи достигнет 630°, лодочку передвигают в горячую зону трубки. При этом температура падает до 580—600°, и при этой температуре вещество выдерживают в течение 15 мин. После этого температуру понижают в продолжение 10 мин. до 520° и выдерживают на этом уровне еще 10 мин. для полного вытеснения из препарата, образовавшегося NH_4F.

При более медленном повышении температуры и более продолжительном нагревании $(NH_4)_3InF_6$ образуются препараты с недостаточным содержанием азота.

Свойства. Черный устойчивый на воздухе порошок, разлагаемый раствором едкого натра и концентрированной серной кислотой, но не другими минеральными кислотами. *D* 6,89.

Кристаллизуется по типу *B*4 (по типу вюрцита).

Литература. Hahn H., Juza R., Z. anorg. Chem., **244**, 111 (1940); Juza R., Hahn H., ibid., **239**, 282 (1938); **244**, 133 (1940).

ФОСФОРИСТЫЙ (МЫШЬЯКОВИСТЫЙ, СУРЬМЯНИСТЫЙ) ИНДИЙ [ФОСФИД (АРСЕНИД, АНТИМОНИД) ИНДИЯ]

InP, InAs, InSb

$$\underset{114,76}{In} + \underset{30,97}{P\ [или\ As,\ Sb]} = \underset{145,73}{InP}\ [или\ \underset{189,67}{InAs},\ \underset{236,52}{InSb}]$$

По Джанделли, для получения этих трех веществ, кристаллизующихся по типу цинковой обманки (тип *B*3), вычисленные количества компонентов нагревают в вакууме. Сравнительно легко протекает только реакция соединения индия с сурьмой; наоборот, с фосфором индий реагирует даже после 350—400-часового нагревания при 700° лишь на 94—95%.

Литература. Jandelli A., Gazz. chim. ital., **71**, 58 (1941).

ТАЛЛИЙ

Tl

ДОБЫВАНИЕ ТАЛЛИЯ ИЗ ЛЕТУЧЕЙ ПЫЛИ

В летучей пыли, образующейся при обжиге таллийсодержащих обманок и колчеданов, таллий в большинстве случаев содержится в виде растворимого в воде и уже обогащенного Tl_2SO_4. Его можно извлечь из пыли путем ее кипячения с водой (растворимость при 20° около 5 *г*, при 100° около 19 *г* Tl_2SO_4 в 100 *мл* воды). Затем его выделяют либо действием цинка в виде сырого таллия, либо осаждением соляной кислотой в виде сырого TlCl. По Вёлеру,

для выделения таллия действием цинка в раствор Tl_2SO_4 погружают пористый глиняный цилиндр, содержащий подкисленную воду, и опускают в этот цилиндр палочку цинка. На верхний конец палочки наматывают один конец платиновой проволоки, другой конец которой погружают в раствор Tl_2SO_4. По прошествии некоторого времени весь таллий выделяется в виде кристаллов на платиновой проволоке.

При осаждении таллия соляной кислотой в виде TlCl продукт реакции с целью очистки можно несколько раз растворить в теплой H_2SO_4 и снова осадить соляной кислотой. Наконец, металл выделяют в чистом виде электролитическим путем (см. ниже).

Литература. Crookes W., J. Chem. Soc. (London), **17**, 118 (1864); Wöhler F., Liebigs Ann., **142**, 263 (1867); Lins K., Sachtleben A. G., Homberg (Niederrhein), in A. E. van Arkel, Reine Metalle, Berlin, 1939, S. 470.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ

I. По Ричардсу, таллий можно выделить из раствора Tl_2SO_4 электролизом. При этом рекомендуется раствор подкислять серной кислотой во избежание выделения цинка на катоде и Tl_2O_3 на аноде. Раствор, кроме того, следует в достаточной степени разбавить, чтобы избежать образования включений сульфата в осаждаемом металле. Наконец, рекомендуется работать при низкой плотности тока, чтобы металл отлагался в виде возможно более компактных кристаллов. В качестве электродов применяют короткие платиновые проволоки, причем они должны находиться в соприкосновении с раствором лишь концами длиной 1 *см*. Анод, впаянный в стеклянную трубку, пропускают через раствор таким образом, чтобы его короткий свободный конец находился на дне сосуда. Катод погружают в жидкость лишь непосредственно под ее поверхность. Выделяющийся таллий часто снимают с катода узкой стеклянной вилочкой. Его промывают чистой прокипяченной водой и сохраняют в ней до плавления.

Перед плавлением металл обминают сначала под водой, возможно лучше высушивают между листами фильтровальной бумаги, затем проковывают в комочки и плавят в токе водорода при 350—400° или в графитовом тигле под слоем щавелевой кислоты.

Таллий защищают слоем парафина от окисления на поверхности и сохраняют под слоем глицерина или керосина.

II. По Брауну и Мак-Глинну, можно добиться получения хорошего, гладкого и сплошного электролитического осадка таллия при применении электролитической ванны, содержащей перхлорат таллия, пептон в качестве анодного деполяризатора и как добавку крезол. При этом электролизе применяют плотности тока 0,5—1,8 $а/дм^2$.

$TlClO_4$ хорошо растворим в воде; раствор хорошо проводит ток и не изменяется при соприкосновении с воздухом. При малых плотностях тока (например, около 0,5 $а/дм^2$) получаются хорошие осадки при избытке $HClO_4$ не более 10 *г/л*. При применении пептона образуется желтый осадок; однако это ни в какой мере не вредит процессу. При высоких плотностях тока (0,9—1,8 $а/дм^2$) хорошие осадки образуются из концентрированных растворов, содержащих свободную $HClO_4$ в количестве до 60 *г/л*.

Свойства. Ат. вес. 204,39. Свежая поверхность его имеет яркий металлический блеск; на воздухе таллий тотчас же покрывается серой побежалостью; при взаимодействии с водой, не содержащей кислорода, почти не изменяется.

Т. пл. 302,5°; т. кип. ~1457°. При комнатной температуре устойчивым является α-Tl, кристаллизующийся по типу *A*3. *D* 11,84. Твердость 1,3 (по Моосу). При 232,3° он превращается в модификацию β-Tl, кристаллизующуюся по типу *A*1. *D* 11,88 (измеренный при комнатной температуре). β-Tl при переохлаждении до комнатной температуры устойчив в течение некоторого времени и не подвергается превращению.

Литература. Richards T. W., Smyth C. P., J. Am. Chem. Soc., 44, 525 (1922); Richards T. W., White J. D., ibid., 50, 3292 (1928); Lins K., Sachtleben A. G., Homberg (Niederrhein), in A. E. van Arkel, Reine Metalle, Berlin, 1939, S. 470; Brown O. W., McGlynn A., The Metal Industry, **32**, 570 (1928); Bertorelle E., Giuffrè L., Tunesi A., Chim. e Industr., **32**, 517 (1950).

ОЧИСТКА ТЕХНИЧЕСКОГО ТАЛЛИЯ

Технический таллий может содержать все элементы, присутствующие в летучей пыли, особенно свинец, никель, кадмий, цинк и мышьяк. Для очистки металл растворяют в теплой, лишь немного разбавленной серной кислоте. Раствор затем еще немного разбавляют и отфильтровывают от выделившегося $PbSO_4$. По Ричардсу и Уайту, можно также сначала растворить металл в горячей разбавленной азотной кислоте, так как последняя обладает лучшей растворяющей способностью, чем серная; для превращения полученной соли в Tl_2SO_4 раствор нитрата нагревают затем с небольшим избытком концентрированной серной кислоты до выделения сернокислотных паров. Затем к раствору добавляют избыток воды и отфильтровывают

не перешедший в раствор $PbSO_4$; небольшие количества образовавшейся соли таллия (III) восстанавливают двуокисью серы.

Раствор Tl_2SO_4 подвергают дополнительной очистке, как было указано при описании получения таллия из летучей пыли (см. выше), путем повторного осаждения в виде TlCl; наконец, таллий выделяют, как описано выше, в чистом состоянии путем электролиза.

Литература. Richards T. W., White J. D., J. Am. Chem. Soc., **50**, 3292 (1928); Sachtleben A. G., Homberg (Niederrhein), частное сообщение.

ОДНОХЛОРИСТЫЙ (ОДНОБРОМИСТЫЙ, ОДНОИОДИСТЫЙ) ТАЛЛИЙ [ХЛОРИД (БРОМИД, ИОДИД) ТАЛЛИЯ]

TlCl, TlBr, TlJ

$$\underset{504,85}{Tl_2SO_4} + 2\underset{72,94}{HCl}[\text{или } 2\underset{161,86}{HBr},\ 2\underset{332,02}{KJ}] =$$

$$= 2\underset{479,70}{TlCl}[\text{или } 2\underset{568,62}{TlBr},\ 2\underset{662,60}{TlJ}] + \underset{98,09}{H_2SO_4}[\text{или } \underset{174,27}{K_2SO_4}]$$

TlCl

По Коэну и Пипенбрёку, к раствору 30 *г* Tl_2SO_4 в 1,5 *л* кипящей воды приливают по каплям при непрерывном перемешивании 0,25 н. HCl до тех пор, пока не прекратится выпадение осадка. По охлаждении маточного раствора TlCl отделяют, промывают дестиллированной водой и высушивают в течение нескольких часов в сушильном шкафу при 110—120°.

По Хёнигшмиду, Биркенбаху и Котэ, TlCl можно перекристаллизовать несколько раз из горячей воды и перегнать в кварцевом приборе в токе сухого воздуха или сухого азота. Вращая приемник, распределяют перегнанный TlCl тонким слоем по стенкам сосуда во избежание поломки последнего в результате усадки хлорида таллия, прочно пристающего к стенкам при охлаждении.

TlBr

По Хёнигшмиду и Штрибелю, TlBr, аналогично TlCl, осаждают действием чистой разбавленной бромистоводородной кислоты, причем из раствора Tl_2SO_4 TlBr перекристаллизовывается еще с большим трудом, чем TlCl, и поэтому для очистки от маточного раствора его подвергают многократному кипячению с водой и интенсивно отсасывают на нуче. После этого его высушивают в эксикаторе над едким кали и во избежание разложения сохраняют в темноте. Он, как и TlCl, может быть расплавлен и перегнан в токе сухого азота.

TlJ

По Кэди и Тафту, TlJ осаждают из горячего раствора Tl_2SO_4 действием вычисленного количества KJ и после промывания высушивают при 110°.

Свойства. TlCl: мол. вес 239,85. Свежеполученный препарат совершенно бесцветен; на свету приобретает фиолетовую окраску. Т. пл. 430°; т. кип. 806°. Растворимость: при 0° 0,17 *г*, при 20° 0,32 *г*, при 100° 2,38 *г* в 100 *г* воды. *D* 7,0.

Кристаллизуется по типу *B*2.

TlBr: мол. вес 284,31. Окрашен в слабый зеленовато-желтый цвет; на свету темнеет. Т. пл. 456°; т. кип. 815°. Растворимость: при 0° $23{,}8 \cdot 10^{-3}$ *г*, при 20° $47{,}6 \cdot 10^{-3}$ *г*, при 60° $204 \cdot 10^{-3}$ *г* в 100 *г* воды. *D* 7,5.

Кристаллизуется по типу *B*2.

TlJ: мол. вес 331,31. Существуют две энантиотропные модификации. При температуре ниже ~168°—желтая ромбическая (слоистая решетка). *D* 7,29. На свету окрашивается. Т. пл. 440°; т. кип. 824°. Растворимость в воде при 20° $6{,}3 \cdot 10^{-3}$ *г* в 100 *г* воды. Выше ~168° окрашен в красный цвет.

Кристаллизуется по типу *B*2.

D 7,45 (рентгенографически), после охлаждения до комнатной температуры сохраняется в течение некоторого времени без изменений.

Литература. Cohen E., Piepenbroek K., Z. phys. Chem., (A) **167**, 370 (1933); Hönigschmid O., Birkenbach L., Kothe E., Ber. Bayr. Akad., **1922**, 180; Hönigschmid O., Striebel H., Z. anorg. Chem., **194**, 295 (1930); Cady H. P., Taft R., J. phys. Chem., **29**, 1071 (1925).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ТАЛЛИЙ (ТРИХЛОРИД ТАЛЛИЯ)

$TlCl_3$; $TlCl_3 \cdot 4H_2O$

$TlCl_3 \cdot 4H_2O$

$$\underset{239,85}{TlCl} + \underset{70,91}{Cl_2} + 4\underset{72,08}{H_2O} = \underset{382,84}{TlCl_3 \cdot 4H_2O}$$

По Мейеру, для получения $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ через суспензию TlCl в не слишком большом количестве воды при медленном нагревании почти до кипения пропускают хлор. После растворения образующихся на первой стадии промежуточных продуктов, состоящих из однохлористого таллия и двухлористого таллия, раствор упаривают, продолжая пропускать через него хлор, при температуре около 60—70° на водяной бане до жидкой сиропообразной консистенции. При погружении сосуда в охлаждающуюся смесь раствор тотчас же затвердевает с образованием белой кашицы из тонких игольчатых кристаллов $TlCl_3 \cdot 4H_2O$; при медленной кристаллизации образуются крупные кристаллы. Кристаллы быстро и интенсивно отсасывают и в течение суток высушивают над серной кислотой и едким кали; при этом они почти не выветриваются. По Кашмену, кристаллы $TlCl_3 \cdot 4H_2O$

во избежание потери воды можно высушивать лишь путем отжимания между листами фильтровальной бумаги. По Гехту, однако, содержание воды во всех этих препаратах все же не соответствует в точности тетрагидрату.

Свойства. Бесцветные кристаллы, расплывающиеся на влажном воздухе. Т. пл. около 43°. Насыщенный при 17° водный раствор содержит около 86% $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ и в результате гидролиза имеет сильно кислую реакцию. При сильном разбавлении выпадает коричневый осадок $Tl_2O_3 \cdot x\ H_2O$. $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ и $TlCl_3$ хорошо растворяются также в этиловом спирте и эфире; при встряхивании водного раствора $TlCl_3$, 6 н. по соляной кислоте, с одинаковым объемом эфира из него экстрагируется 90—95% $TlCl_3$.

$TlCl_3$

$$\underset{382,84}{TlCl_3 \cdot 4H_2O} + \underset{475,92}{4SOCl_2}\ [\text{или}\ \underset{395,68}{4COCl_2}] =$$

$$= \underset{310,76}{TlCl_3} + \underset{256,28}{4SO_2}\ [\underset{176,04}{4CO_2}] + \underset{291,76}{8HCl}$$

$TlCl_3 \cdot 4H_2O$ лишь с трудом поддается обезвоживанию без разложения до $TlCl_3$. Гехт рекомендует для обезвоживания применять $SOCl_2$ (или $COCl_2$), который вступает во взаимодействие с гидратной водой с образованием SO_2 (или CO_2) и HCl.

В обыкновенной толстостенной трубке для проведения реакций под высоким давлением конденсируют путем охлаждения несколько миллилитров хлора, вводят туда же $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ и взятый в избытке $SOCl_2$ и трубку запаивают. Как только смесь нагреется до комнатной температуры, происходит сильная реакция; сначала ее умеряют путем вторичного охлаждения трубки. Уже при комнатной температуре тотчас же образуются прекрасные белые гексагональные листочковидные кристаллы. По окончании реакции нижний конец трубки охлаждают сухим льдом для понижения внутреннего давления и лишь после этого вскрывают ее кончик на пламени горелки Бунзена. Главную массу избыточного $SOCl_2$ (т. кип. 75,7°) отгоняют на водяной бане от продукта реакции в колбочку со шлифами, остаток же отгоняют путем многократного создания в трубке вакуума. Остающийся $TlCl_3$ при осторожной работе (т. е. при медленном нагревании до комнатной температуры) содержит не более 0,2% TlCl.

При применении в качестве обезвоживающего агента $COCl_2$ запаянная трубка должна быть при всех прочих равных условиях опыта нагрета до 120° для возбуждения реакции. Полученный таким путем $TlCl_3$ не содержит заметного количества TlCl.

Свойства. $TlCl_3$ начинает спекаться приблизительно при 140°. Т. пл. 155° (с выделением хлора). Очень гигроскопичное вещество. Легко растворяется в воде, спирте и эфире (см. $TlCl_3 \cdot 4H_2O$).

Литература. Meyer R. J., Z. anorg. Chem., **24**, 335 (1900); Cushman A. S., Am. Chem. J., **26**, 511 (1901); Hecht H., Z. anorg. Chem., **254**, 37 (1947); Swift E. H., J. Am. Chem. Soc., **46**, 2378 (1924).

ТЕТРАХЛОРОТАЛЛИЕВАЯ (III) КИСЛОТА

$H(TlCl_4) \cdot 3H_2O$

$$\underset{310,76}{TlCl_3} + \underset{36,47}{HCl} + \underset{54,06}{3H_2O} = \underset{401,29}{H(TlCl_4) \cdot 3H_2O}$$

По Мейеру, для получения $H(TlCl_4) \cdot 3H_2O$ готовят, как указано в предыдущем синтезе, раствор $TlCl_3$ путем хлорирования водной суспензии TlCl. После добавления 1 моля HCl на 1 моль $TlCl_3$ раствор концентрируют на водяной бане при дальнейшем пропускании хлора и, наконец, упариванием в вакууме над серной кислотой и едким кали его доводят до кристаллизации.

Свойства. Длинные, тонкие, как волос, иглы. Чрезвычайно гигроскопичное соединение; на влажном воздухе расплывается; в сухой атмосфере устойчива.

Литература. Meyer R. J., Z. anorg. Chem., **24**, 337 (1900).

ТЕТРАХЛОРОТАЛЛАТ (III) ТАЛЛИЯ (I)

$Tl(TlCl_4)$

$$\underset{239,85}{TlCl} + \underset{310,76}{TlCl_3} = \underset{550,60}{Tl(TlCl_4)}$$

По Бенрату, $Tl(TlCl_4)$ кристаллизуется в виде длинных белых игл при охлаждении кипящего водного раствора, содержащего более 9 молей $TlCl_3$ на 1 *л* воды, после растворения в нем TlCl. Эти иглы нельзя промывать, так как при соприкосновении с водой или растворителями, смешивающимися с водой, они превращаются в смесь $TlCl_3$ с желтым $Tl_3(TlCl_6)$.

Литература. Benrath A., Z. anorg. Chem., **93**, 161 (1915); **136**, 358 (1924).

ГЕКСАХЛОРОТАЛЛАТ (III) ТАЛЛИЯ (I)

$Tl_3(TlCl_6)$

$$\underset{719,55}{3TlCl} + \underset{310,76}{TlCl_3} = \underset{1030,30}{Tl_3(TlCl_6)}$$

По Мейеру, для получения $Tl_3(TlCl_6)$ не слишком разбавленный и слабоподкисленный азотной кислотой раствор $TlCl_3$ насыщают при кипячении свежеосажденным TlCl и фильтруют. Раствор поглощает 3 моля TlCl на 1 моль

$TlCl_3$. При охлаждении выкристаллизовывается $Tl_3(TlCl_6)$ в виде блестящих лимонно-желтых гексагональных листочков. Кристаллы можно перекристаллизовать (без разложения) из 0,01 н. соляной кислоты (но не из воды); их высушивают в вакууме над концентрированной серной кислотой.

Свойства. В чистой воде растворим плохо; при 35° в 100 *г* воды растворяется 0,54 *г*, при 55° 0,97 *г* $Tl_3(TlCl_6)$; добавка нескольких капель азотной или соляной кислоты препятствует гидролитическому разложению. При концентрации раствора, превышающей 9 молей $TlCl_3$ на 1 *л*, $Tl_3(TlCl_6)$ переходит в $Tl(TlCl_4)$. *D* 5,9 (переплавленного вещества). Т. пл. 400—500°.

Литература. Meyer R. J., Z. anorg. Chem., **24**, 350 (1900); Benrath A., ibid., **93**, 161 (1915); **136**, 358 (1924).

ГЕКСАХЛОРОТАЛЛАТ КАЛИЯ

$K_3(TlCl_6)\cdot 2H_2O$

По Лидену, для получения $K_3(TlCl_6)\cdot 2H_2O$ смесь, состоящую из TlCl и $KClO_3$ с молярным отношением 1:3 (239,9:367,7), обрабатывают концентрированной соляной кислотой, взятой в избытке, и упаривают до кристаллизации.

Свойства. Мол. вес 570,45; бесцветные кристаллы. *D* 2,859.

Кристаллизуется по типу $J3_1$. При 150° теряет кристаллизационную воду.

Литература. Lydén R., Finska Kemistsamfundets Medd., 41, 44 (1932); Hoard J. L., Goldstein L., J. chem. Phys., 3, 654 (1935).

ПЕНТАХЛОРОМОНОАКВОТАЛЛАТ (III) КАЛИЯ

$K_2(TlCl_5H_2O)\cdot H_2O$

$$TlCl_3 + 2KCl + 2H_2O = K_2(TlCl_5H_2O)\cdot H_2O$$
310,76 149,12 36,04 495,92

Согласно Мейеру, $K_2(TlCl_5H_2O)\cdot H_2O$ кристаллизуется в виде моноклинных призм при упаривании растворов, содержащих меньше 3 молей KCl на 1 моль $TlCl_3$.

Литература. Meyer R. J., Z. anorg. Chem., **24**, 343 (1900).

ЭННЕАХЛОРОТАЛЛАТ (III) ЦЕЗИЯ

$Cs_3(Tl_2Cl_9)$

$$3CsCl + 2TlCl_3 = Cs_3(Tl_2Cl_9)$$
505,11 621,52 1126,62

По Пратту, $Cs_3(Tl_2Cl_9)$ выпадает при добавлении от 5 до 29 *г* CsCl к раствору 40 *г* $TlCl_3$ в виде тяжелого белого осадка, состоящего из гексагональных призм или табличек, который можно перекристаллизовать без изменения из маточного раствора или из воды.

Свойства. Устойчив на воздухе. *D* 4,31. Кристаллизуется по типу $K7_2$.

Литература. Pratt J. H., Z. anorg. Chem., **9**, 23 (1895); Hoard J. L., Goldstein L., J. chem. Phys., **3**, 199 (1935); Powell H. M., Wells A. F., J. Chem. Soc. (London), 1935, 1008.

ТРЕХБРОМИСТЫЙ ТАЛЛИЙ [БРОМИД ТАЛЛИЯ (III)]

$TlBr_3\cdot 4H_2O$

$$TlBr + Br_2 = TlBr_3\cdot 4H_2O$$
284,31 159,83 516,22

По Томасу, для получения $TlBr_3\cdot 4H_2O$ водную суспензию TlBr обрабатывают избытком брома до полного растворения. Раствор концентрируют при 30—40° (при более высокой температуре, а также и при слишком высокой концентрации происходит разложение, сопровождающееся желтым окрашиванием) и охлаждают до кристаллизации. Легко наступающее стойкое пересыщение проще всего устранить путем резкого охлаждения раствора в одном месте током газообразной двуокиси углерода.

Свойства. Слабожелтоватые длинные иглы. В воде легко растворим. Т. пл. ~ 40°; однако при 30° на воздухе разлагается (в вакууме—уже при комнатной температуре) с образованием темножелтого $Tl(TlBr_4)$ и выделением воды и брома. В безводном состоянии неустойчив.

Литература. Thomas V., Ann. Chim. Phys., (8) 11, 235 (1907).

ТЕТРАБРОМОТАЛЛАТ (III) ТАЛЛИЯ (I)

$Tl(TlBr_4)$

$$TlBr + TlBr_3 = Tl(TlBr_4)$$
284,31 444,14 728,45

Согласно Бенрату, $Tl(TlBr_4)$ выпадает в виде желтых игл при охлаждении водных растворов, содержащих не менее 0,3 моля $TlBr_3$ в 1 *л* воды и насыщенных при кипячении TlBr. Эти иглы нельзя промывать, так как при соприкосновении с водой или растворителями, смешивающимися с водой, они разлагаются с образованием смеси из $TlBr_3$ и $Tl_3(TlBr_6)$; $Tl_3(TlBr_6)$ разлагается при действии воды далее с образованием TlBr и $TlBr_3$. См. также описание следующего препарата.

Литература. Benrath A., Z. anorg. Chem., **93**, 161 (1915); **136**, 358 (1924).

ГЕКСАБРОМОТАЛЛАТ (III) ТАЛЛИЯ (I)

$Tl_3(TlBr_6)$

$$TlBr_3 + 3TlBr = Tl_3(TlBr_6)$$
444,14 852,93 1297,06

Согласно Бенрату, из водного раствора, содержащего 0,15 моля $TlBr_3$ на 1 *л* и насыщенного при 80° TlBr, выделяется при охлаждении с 80 до 5° лишь $Tl_3(TlBr_6)$ в виде красных кристаллов. Ниже 5° выкристаллизовывается $Tl(TlBr_4)$.

При насыщении 0,15 *M* раствора $TlBr_3$ при температуре выше 80° однобромистым таллием выкристаллизовывается при охлаждении до 80° только TlBr и лишь затем, при температуре от 80 до 5°, выпадает $Tl_3(TlBr_6)$.

При изменении концентрации $TlBr_3$ изменяются также и указанные выше температуры; так, например, из 0,1 *M* раствора $TlBr_3$, насыщенного TlBr, образовавшийся $Tl_3(TlBr_6)$ выкристаллизовывается лишь при температуре ниже 69°.

При взаимодействии с водой $Tl_3(TlBr_6)$ распадается на TlBr и $TlBr_3$. См. также описание предыдущего препарата.

Литература. Benrath A., Z. anorg. Chem., **93**, 161 (1915); **136**, 358 (1924).

ГЕКСАБРОМОТАЛЛАТ РУБИДИЯ

$Rb_3(TlBr_6)\cdot{}^8/_7H_2O$

$$3RbBr + TlBr_3 = Rb_3(TlBr_6)\,({}^8/_7H_2O)$$
496,20 444,14 960,92

Согласно Пратту, $Rb_3(TlBr_6)\cdot{}^8/_7\,H_2O$ (в первоисточнике еще указывается 1 H_2O вместо ${}^8/_7\,H_2O$) выпадает из очень сильно концентрированного раствора 50 *г* бромистого рубидия после добавления раствора, содержащего от 1,5 до 24 *г* $TlBr_3$ в виде золотисто-желтых кристаллов.

Свойства. В воде растворяется очень легко, однако при перекристаллизации разлагается с образованием светложелтого $Rb(TlBr_4)\cdot H_2O$ *D* 4,077.

Кристаллизуется по типу $J3_1$.

Литература. Pratt J. H., Z. anorg. Chem., **9**, 25 (1895); Hoard J. L., Goldstein L., J. chem. Phys., **3**, 654 (1935).

ТРЕХИОДИСТЫЙ ТАЛЛИЙ [ТРИИОДИД ТАЛЛИЯ, ДИИОДОИОДИД ТАЛЛИЯ (I)]

$TlJ\cdot J_2$, TlJ_3

$$TlJ + J_2 = TlJ\cdot J_2$$
331,30 253,82 585,12

По Берри, Лоури и Гольдштейну, $TlJ\cdot J_2$ получают в виде хорошо образованных кристаллов при кипячении эквивалентных количеств TlJ и J_2 с метиловым спиртом с обратным холодильником. Жидкость фильтруют и выпаривают в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием.

Свойства. Строение молекул в твердом состоянии соответствует формуле $TlJ\cdot J_2$; однако в метиловом спирте они растворяются как TlJ_3. Черные ромбические кристаллы, изоморфные с $RbJ\cdot J_2$ и $CsJ\cdot J_2$. В воде нерастворимы. Иод сверх того количества, которое соответствует формуле TlJ, отщепляется водой, этиловым спиртом, эфиром, четыреххлористым углеродом и раствором иодистого калия.

Литература. Berry A. J., Lowry T. M., Goldstein R. R., J. Chem. Soc. (London), 1928, 1749.

ЗАКИСЬ ТАЛЛИЯ [ОКИСЬ ТАЛЛИЯ (I)]

Tl_2O

$$2TlOH = Tl_2O + H_2O$$
442,80 424,78 18,02

По Роту и Мейкснеру, Tl_2O получают путем осторожного обезвоживания TlOH в высоком вакууме при температуре немного ниже 50°. При этой температуре Tl_2O_2 еще не образуется. Через 2—3 суток обезвоживание практически заканчивается.

Свойства. Черные кристаллы. В высоком вакууме испаряются уже при 300°. Т. кип. 1080° (не ниже). Tl_2O гигроскопичное вещество; с водой образует TlOH. Относительно растворимости в воде см. ниже синтез TlOH. Растворимость в абсолютном этиловом спирте при комнатной температуре равна 4,4 *мг* Tl_2O в 100 *мл* спирта. При нагревании образуется этилат таллия. *D* 9,52.

Литература. Roth W. A., Meichsner A. Z. Elektrochem., **38**, 87 (1932).

ГИДРАТ ЗАКИСИ ТАЛЛИЯ [ГИДРООКИСЬ ТАЛЛИЯ (I)]

TlOH

I. $$C_2H_5OTl + H_2O = TlOH + C_2H_5OH$$
249,45 18,02 221,40 46,07

По Лами, TlOH выделяется при разложении этилата таллия водой. В соответствии с данными Фрейденберга и Утемана, Фрик и Клейн предлагают получать этилат таллия согласно уравнению

$$2Tl + C_2H_5OH + {}^1/_2O_2 = C_2H_5OTl + TlOH$$
408,78 46,07 16,00 249,45 221,40

Для синтеза пользуются прибором, изображенным на рис. 218. На водяной бане кипятят абсолютный спирт в колбочке *1* с притертой пробкой. Одновременно через боковую трубку *2* в насадку *3*, к которой присоединен на шлифе

обратный холодильник *4*, пропускают сухой воздух, не содержащий двуокиси углерода. Этот воздух после холодильника проходит еще через трубку с натронной известью, чтобы двуокись углерода не могла продиффундировать обратно в прибор. Смесь воздуха и паров спирта проходит через фарфоровое сито *5*, на котором лежат стружки таллия, снятые с палочки таллия при помощи машинки для точки карандашей; при этом образуются TlOH и этилат таллия. Оба соединения легко растворяются при нагревании в спирте и при охлаждении выпадают на дно сосуда в виде бесцветной тяжелой маслянистой жидкости (которая, может быть, представляет собой соединение C_2H_5OTl с TlOH). C_2H_5OTl имеет D 3,5.

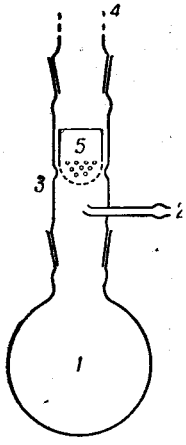


Рис. 218. Получение этилата таллия.

Для гидролитического расщепления алкоголят таллия, не отделяя его от избытка спирта, охлаждают ледяной водой (чтобы TlOH не перешла частично в черную Tl_2O) и добавляют к нему приблизительно равный объем дестиллированной воды, очищенной кипячением от кислорода и двуокиси углерода и охлажденной. Затем спирт выпаривают в вакууме. При этом выделяется желтая кристаллическая TlOH. По де-Форкранду, препарат после высушивания в течение суток на пористых пластинках в эксикаторе содержит еще 4% влаги.

II. По Джонстону, водный раствор TlOH можно весьма просто получить путем обработки при нагревании водного раствора чистого Tl_2SO_4 вычисленным количеством растворенной $Ba(OH)_2$ и отфильтровывания образовавшегося осадка $BaSO_4$:

$$Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2TlOH$$
$$504{,}85 \quad 171{,}38 \quad 233{,}43 \quad 442{,}80$$

Свойства. Желтые иглы гексагонального габитуса, легко окрашивающиеся в темный цвет. Насыщенные при 0, 19,5 и 99,2° водные растворы имеют концентрацию 1,15, 1,58 и 6,71 н. соответственно. Они сильно разъедают стекло, особенно при нагревании. Продукт хорошо растворим в спирте. TlOH жадно поглощает двуокись углерода с образованием Tl_2CO_3. Давление водяного пара над TlOH при 46° 13 *мм* рт. ст., а при 140° 770 *мм* рт. ст. D 7,44.

Литература. I. Lamy A., Ann. Chim. Phys. (3) **67**, 395 (1863); (4) **3**, 390 (1864); Freudenberg K., Uthemann G., Ber. dtsch. chem. Ges., 52, 1509 (1919); Klein A., дипломная работа, Technische Hochschule, Stuttgart, 1945; de Forcrand R., C. R., 176, 874 (1923).

II. Johnston J., J. phys. Chem., 62, 341 (1908).

ОКИСЬ ТАЛЛИЯ (III)

Tl_2O_3, $Tl_2O_3 \cdot xH_2O$

$$2TlNO_3 + 6KOH + 2Cl_2 = Tl_2O_3 + 2KNO_3 +$$
$$532{,}80 \quad 336{,}66 \quad 141{,}82 \quad 456{,}78 \quad 202{,}22$$
$$+ 4KCl + 3H_2O$$
$$298{,}24 \quad 54{,}06$$

По Хюттигу и Мытицеку, соединения Tl_2O_3 и $Tl_2O_3 \cdot xH_2O$ имеют одинаковую структуру. Согласно данным этих авторов, упомянутые препараты получаются следующим образом.

К раствору 30 *г* $TlNO_3$ в 1 *л* воды постепенно приливают 400 *мл* разбавленного раствора чистого едкого кали, не содержащего двуокиси углерода, и затем раствор насыщают хлором при охлаждении льдом. После прекращения выпадения осадка $Tl_2O_3 \cdot xH_2O$ его промывают методом декантации 40 *л* воды. При этом гидроокись осаждается лишь весьма медленно. Наконец, осадок отфильтровывают и отмывают до полного отсутствия хлора в промывных водах.

После десятидневного высушивания в обыкновенном эксикаторе над 26%-ной серной кислотой коричневый осадок гидроокиси еще имеет состав, соответствующий формуле $Tl_2O_3 \cdot 1{,}47H_2O$. После четырехдневного высушивания над 32%-ной серной кислотой в вакуум-эксикаторе получают почти безводную коричневую Tl_2O_3.

При изобарном обезвоживании гидроокиси путем нагревания при 10 *мм* рт. ст. наблюдается небольшое, но отчетливое выделение кислорода уже при температуре ниже 90°; оно возрастает выше 100° настолько, что нагреванием до 330° получается препарат, практически совершенно не содержащий воды и соответствующий лишь составу $Tl_2O_{2,8}$. При 330° начинает возгоняться элементарный таллий.

Свойства. Tl_2O_3: окраска от коричневой до черной в зависимости от условий получения препарата. Т. пл. 717° при давлении кислорода ниже атмосферного. В воде не растворяется. D 10,11 (рентгенографически).

Кристаллизуется по типу «*C*-полуторных окислов».

Литература. Hüttig G. F., Mytizek R., Z. anorg. Chem., 192, 187 (1930); Milligan W. O., Weiser H. B., J. Am. Chem. Soc., 59, 1673 (1937); Weiser H. B., Milligan W. O., J. phys. Chem., 42, 673 (1938).

СУЛЬФИДЫ ТАЛЛИЯ

СУЛЬФИД ТАЛЛИЯ (I) Tl_2S

$$\underset{408,78}{2Tl} + \underset{32,07}{S} = \underset{440,85}{Tl_2S}$$

По Кетелаару и Гортеру, Tl_2S образуется при сплавлении эквивалентных количеств таллия и серы в трубке, наполненной водородом при давлении 60 *мм* рт. ст. и комнатной температуре и затем запаянной. При этом образуется коричнево-черный королек с металлическим блеском.

Свойства. Т. пл. 448,5° (в атмосфере азота). Выше 300° начинается улетучивание. В воде практически нерастворим. *D* 8,39 (рентгенографически).

Кристаллизуется по типу PbJ_2 (*C*6) с небольшими отклонениями.

СУЛЬФИД ТАЛЛИЯ (I, III) $Tl_2S \cdot Tl_2S_3$ или TlS

$$\underset{204,39}{Tl} + \underset{32,07}{S} = \underset{236,46}{TlS}$$

По Хану и Клинглеру, «TlS» можно получить введением в реакцию чистого таллия с дважды перегнанной серой путем нагревания смеси эквивалентных количеств их в эвакуированных трубках из иенского стекла на пламени бунзеновской горелки и дальнейшего выдерживания полученного препарата для его лучшей кристаллизации в течение суток при температуре 200°.

Свойства. Цвет от черного до серо-стального с металлическим блеском. Молекулярная структура $Tl_2S \cdot Tl_2S_3$ соответствует $Tl^+[Tl^{3+}S_2^{2-}]$ (ср. «TlSe»). *D* 7,61 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу *B*37.

Литература. Ketelaar J. A. A., Gorter E. W., Z. Kristallogr., **101**, 367 (1939); Hahn H., Klingler W., Z. anorg. Chem., **260**, 110 (1949).

СЕЛЕНИД ТАЛЛИЯ (I, III)

Tl_2Se; Tl_2Se_3 или TlSe

$$\underset{204,39}{Tl} + \underset{78,96}{Se} = \underset{283,35}{TlSe}$$

По Кетелаару, Харту, Мёрелю и Полдеру, $Tl_2Se \cdot Tl_2Se_3$ или «TlSe» образуется подобно Tl_2S при нагревании эквивалентных количеств таллия и селена в запаянных грубках до 400° и последующем очень медленном охлаждении расплава. Королек при легком надавливании распадается на тетрагональные призмы, отличающиеся очень сильным металлическим блеском.

Свойства. Строение соответствует чаще всего не приводимой формуле TlSe, а формуле $Tl_2Se \cdot Tl_2Se_3$ или $Tl^+[Tl^{3+}Se_2^{2-}]$, так как изучение структуры показывает наличие в решетке как одновалентных, так и трехвалентных ионов таллия. Т. пл. 310° (конгруэнтная). На сухом воздухе соль не изменяется. *D* 8,31 (рентгенографически).

Кристаллизуется по типу *B* 37.

Литература. Ketelaar J. A. A., Hart W. H. T., Moerel M., Polder D., Z. Kristallogr., **101**, 396 (1939).

СУЛЬФАТ ТАЛЛИЯ (I)

Tl_2SO_4

$$\underset{408,78}{2Tl} + \underset{98,09}{H_2SO_4} = \underset{504,85}{Tl_2SO_4} + \underset{2,02}{H_2}$$

Для получения Tl_2SO_4 чистый таллий растворяют в теплой, умеренно разбавленной серной кислоте, и упаривают раствор до кристаллизации.

Поскольку таллий легче растворяется в горячей разбавленной азотной кислоте, выгоднее получать сульфат путем выпаривания раствора в азотной кислоте с небольшим избытком серной кислоты и восстановления образующихся при этом небольших количеств сульфата таллия (III) сернистым ангидридом (см. также «Очистка технического таллия», стр. 409 и сл.).

Свойства. Т. пл. 632°; испаряется без разложения. Растворимость при 0,2, 15,6 и 100° соответственно 2,7, 4,3 и 18,5 *г* Tl_2SO_4 в 100 *г* воды. *D* 6,765. Tl_2SO_4 изоморфен с K_2SO_4. Кристаллизуется по типу *H* 16.

ДИСУЛЬФАТОТАЛЛИЕВАЯ (III) КИСЛОТА

$HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

$$\underset{456,78}{Tl_2O_3} + \underset{392,36}{4H_2SO_4} + \underset{90,10}{5H_2O} = \underset{939,24}{2HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O}$$

По Мейеру и Вилку, $HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ получают путем насыщения 45—50%-ной серной кислоты при нагревании окисью таллия Tl_2O_3 или же в целях более быстрого растворения $Tl_2O_3 \cdot xH_2O$. Затем прозрачный раствор упаривают на водяной бане. Выделяющиеся бесцветные тяжелые кристаллы высушивают в течение нескольких суток в паровом сушильном шкафу на предварительно нагретой глиняной тарелке. Кристаллы нельзя промывать водой из-за склонности их к гидролитическому расщеплению. Равным образом нельзя при высушивании менять температуру и концентрацию маточного раствора, смачивающего кристаллы, иначе также происходит разложение.

Мол. вес 469,58.

Литература. Meyer J., Wilk H., Z. anorg. Chem., **132**, 244 (1924).

ОСНОВНОЙ СУЛЬФАТ ТАЛЛИЯ (III) - $Tl(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$

$$\underset{456,78}{Tl_2O_3} + \underset{196,18}{2H_2SO_4} + \underset{54,06}{3H_2O} = \underset{707,02}{2Tl(OH)SO_4 \cdot 2H_2O}$$

По Мейеру и Вилку, $Tl(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$ образуется так же, как и $HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, но с применением вместо 45—50%-ной серной кислоты лишь 20%-ной, или при перекристаллизации $HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ из 20%-ной серной кислоты. Во избежание гидролитического разложения высушивание производят таким же путем, как и высушивание $HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (см. описание предыдущего препарата).

Мол. вес 353,49.

Литература. Meyer J., Wilk H., Z. anorg. Chem., 132, 244 (1924).

АЗОТИСТЫЙ ТАЛЛИЙ (I) [НИТРИД ТАЛЛИЯ (I)] Tl_3N

$$\underset{799,20}{3TlNO_3} + \underset{165,39}{3KNH_2} = \underset{627,18}{Tl_3N} + \underset{303,33}{3KNO_3} + \underset{34,06}{2NH_3}$$

Согласно Франклину, Tl_3N выпадает в виде черного осадка при обработке раствора $TlNO_3$ в жидком аммиаке соответствующим количеством раствора KNH_2 (также в жидком аммиаке).

Свойства. Взрывается при соприкосновении с водой или разбавленными кислотами, а также и при нагревании или ударе. Растворим в растворах $TlNO_3$ или KNH_2 в жидком аммиаке. Для анализа осадок промывают жидким аммиаком, высушивают путем выпаривания аммиака в вакууме и осторожно подвергают гидролитическому разложению водяным паром.

Литература. Franklin E. C., J. phys. Chem., 16, 683 (1912).

АЗОТНОКИСЛЫЙ ТАЛЛИЙ (I) [НИТРАТ [ТАЛЛИЯ (I)] $TlNO_3$

$$\underset{204,39}{Tl} + \underset{63,02}{HNO_3} = \underset{266,40}{TlNO_3} + \underset{1,01}{\tfrac{1}{2}H_2}$$

По Ван-Эйку, для получения $TlNO_3$ чистый таллий растворяют в разбавленной азотной кислоте, избыток кислоты выпаривают при 110° и нитрат подвергают многократной перекристаллизации.

Свойства. Т. пл. 206°; т. кип. 433°. Растворимость при 0,65, 15,40, 30,60 и 104°,5° (т. кип) соответственно 4,07, 7,93, 14,63 и 593,93 *г* $TlNO_3$ в 100 *г* воды. Эти растворы при температурах насыщения имеют *D*: 1,035, 1,065, 1,115 и 3,191. $D_{тв}$ 5,55. Три энантиотропные модификации ромбической, гексагональной и кубической систем с приблизительными интервалами устойчивости соответственно до 75, от 75 приблизительно до 142 и примерно $> 142°$.

Литература. van Eyk C., Z. phys. Chem., 30, 430 (1899); Earl of Berkeley, Phil. Trans., (A) 203, 213 (1904).

УГЛЕКИСЛЫЙ ТАЛЛИЙ (I) [КАРБОНАТ ТАЛЛИЯ (I)] Tl_2CO_3

$$\underset{442,8}{2TlOH} + \underset{44,01}{CO_2} = \underset{468,79}{Tl_2CO_3} + \underset{18,02}{H_2O}$$

Для получения Tl_2CO_3 горячий водный раствор TlOH насыщают CO_2 и упаривают на водяной бане. Выделяющийся при охлаждении Tl_2CO_3 отсасывают на фильтре из иенского стекла, перекристаллизовывают из горячей воды (лучше всего в стойкой к щелочи стеклянной посуде) и высушивают при 105°.

Свойства. Бесцветные игольчатые моноклинные кристаллы с четкой энантиотропной точкой перехода при 228°. Т. пл. 272°. Растворимость при 18 и 100,8° 5,2 и 22,4 *г* Tl_2CO_3 в 100 *г* воды; водные растворы в результате гидролиза имеют сильнощелочную реакцию. В абсолютном спирте нерастворим. Негигроскопичен; на воздухе устойчив до 175° без заметного изменения. Давление диссоциации расплава при 368° 1 *атм*. *D* 7,16.

Литература. Freudenberg K., Uthemann G., Ber. dtsch. chem. Ges., 52, 1509 (1919).

ФОРМИАТ ТАЛЛИЯ (I), МАЛОНАТ ТАЛЛИЯ (I), РАСТВОР КЛЕРИЧИ

Для получения раствора Клеричи обе соли или их растворы лучше всего получать в отдельности.

а) ФОРМИАТ ТАЛЛИЯ (I)

$$\underset{468,79}{Tl_2CO_3} + \underset{92,06}{2HCOOH} = \underset{498,82}{2HCOOTl} + \underset{18,02}{H_2O} + \underset{44,01}{CO_2},$$

$$\underset{221,40}{TlOH} + \underset{46,03}{HCOOH} = \underset{249,41}{HCOOTl} + \underset{18,02}{H_2O}$$

По Вэйю и Вильямсону, для получения формиата таллия (I) Tl_2CO_3 обрабатывают муравьиной кислотой. Для удаления избытка муравьиной кислоты раствор многократно выпаривают досуха на водяной бане и вновь растворяют в дестиллированной воде до исчезновения запаха муравьиной кислоты.

По Брауеру и Гаагу, для получения HCOOTl готовят водный раствор TlOH (см стр. 413), добавляют к нему такое количество муравьиной кислоты, чтобы он имел нейтральную или слабокислую реакцию, затем выпаривают раствор в вакууме. Выпаривать в открытой фарфоровой чашке не рекомендуется, так как при этом

остаток окрашивается в темный цвет и частично теряет растворимость.

Согласно Брауеру и Гаагу, более надежным можно считать нижеследующий метод получения, хотя он и является несколько более длительным. Около 30 *г* таллия разрезают на мелкие куски и нагревают со 150 *мл* приблизительно 90%-ной муравьиной кислоты в колбе с пришлифованной вертикальной трубкой длиной 1 *м* до слабого кипения муравьиной кислоты. Через каждые 12 час. добавляют по 10—20 *мл* последней. По истечении приблизительно 60 час. кипячения практически весь таллий оказывается прореагировавшим и раствор можно выпаривать в вакууме.

Свойства. Т. пл. 101° (без разложения). Расплав—бесцветная подвижная жидкость. D^{104} 4,967. Гигроскопичен; в воде очень легко растворим (500 *г* HCOOTl в 100 *г* воды при 10°) с образованием легкоподвижных вполне стойких жидкостей с высокой плотностью без цвета и запаха. Насыщенные при 10, 20, 50 и 90° водные растворы имеют D: 3,31, 3,40, 4,10 и 4,76 соответственно. В этиловом спирте продукт трудно растворим; в метиловом спирте легко растворим и может быть очищен перекристаллизацией из метилового спирта.

б) МАЛОНАТ ТАЛЛИЯ (I)

$$\underset{468,79}{Tl_2CO_3} + \underset{104,07}{CH_2(COOH)_2} = \underset{510,83}{CH_2(COOTl)_2} + \underset{18,02}{H_2O} + \underset{44,01}{CO_2}$$

Малонат таллия (I) можно получить обработкой Tl_2CO_3 эквивалентным количеством растворенной в воде малоновой кислоты (растворимость при 20° 73,5%) с последующим выпариванием полученного раствора. Малонат таллия (I) на воздухе расплывается.

в) РАСТВОР КЛЕРИЧИ

Раствор Клеричи получают растворением равных весовых частей формиата и малоната таллия в минимальном количестве воды. Насыщенный раствор при 20° имеет D 4,324. Путем приливания воды можно понизить удельный вес раствора, а выпариванием воды снова его повысить. При постоянной температуре показатель преломления возрастает строго линейно с удельным весом.

Для регенерирования раствора Клеричи (при применении он растворяет примеси и окрашивается в бурый цвет продуктами разложения малоновой кислоты) концентрированный раствор, по Ранкама, разбавляют в четыре раза дестиллированной водой и после прибавления древесного угля в порошке (по 1 *г* на каждые 100 *г* концентрированного раствора) нагревают, перемешивают и фильтруют. Раствор после этого снова становится прозрачным. Из этого раствора по способу, описанному на стр. 410, осаждают таллий в виде TlCl и переводят его действием серной кислоты в Tl_2SO_4. Из этой соли при взаимодействии с гидроокисью бария образуется раствор Tl(OH) (см. стр. 414), который путем насыщения двуокисью углерода при нагревании и выпаривания переходит в Tl_2CO_3 (см. стр. 416). После перекристаллизации карбонат применяют для получения описанных выше солей—формиата и малоната таллия.

Литература. Clerici E., Atti Accad. Lincei, (5) **16**, I, 187 (1907); Z. Krystallogr., **46**, 392 (1909); Vhay J. S., Williamson A. T., Am. Min., **17**, 561 (1932); Brauer G., Haag H., частное сообщение; Jahns R., Am. Min., **24**, 116 (1939); Payne C. J., Franklin L., Anderson B. W., Gemmologist, **5**, 274 (1936); Rankama K., Bull. Comm. géol. Finl., **9**, 65 (1936).

РАЗДЕЛ 17

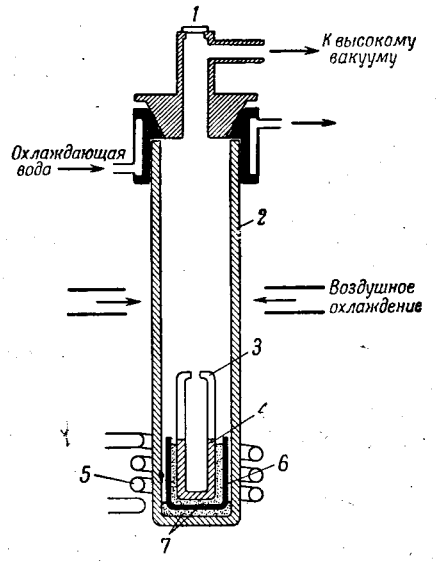
БЕРИЛЛИЙ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

П. ЭРЛИХ

БЕРИЛЛИЙ

Be

Бериллий получают в лаборатории путем электролиза расплава его фторида в смеси с фторидами щелочных или щелочноземельных металлов. Содержание чистого бериллия в полученном таким образом металле достигает



Р и с. 219. Перегонка бериллия в высоком вакууме.

1—окно; *2*—кварцевая трубка; *3*—конденсационный шлем из окиси бериллия; *4*—тигель из спекшейся окиси бериллия; *5*—индукционная катушка; *6*—корундовый тигель; *7*—зернистая окись бериллия.

99,7% (в техническом продукте $< 99\%$). Технический электролиз хлорида бериллия в расплавленных хлористых солях щелочных металлов дает возможность получить бериллий, в котором содержание чистого металла, как правило, выше 99,8%.

По Кролю, бериллий высокой чистоты получают по видоизмененному методу Сломана, а именно перегонкой в вакууме в установке, изображенной на рис. 219. Бериллий нагревают током высокой частоты в тигле из окиси бериллия и перегоняют в конденсационный шлем, изготовленный также из окиси бериллия. Этот шлем плотно пригнан к краю тигля; сверху он имеет отверстие, чтобы через кварцевое окно можно было наблюдать за перегонкой. Тигель из окиси бериллия помещен в корундовый тигель и вмазан в последний при помощи спекшейся и измельченной в порошок окиси бериллия. Все это помещено в кварцевую трубку, покрытую сверху металлическим конусом, охлаждаемым водой и герметически уплотненным апиезоном (конус выточен из металла, изготовленного методом порошковой металлургии, или из бронзы, обработанной в вакууме оловом). Печь присоединена гибкой томпаковой трубкой к высоковакуумной установке. Во время перегонки давление в установке должно быть меньше 10^{-3} *мм* рт. ст.

Перегонка сырого бериллия связана с определенными трудностями, так как металл содержит включения электролита, а также щелочноземельных металлов и газов, которые при перегонке могут вызвать вспенивание и разбрызгивание жидкого металла. Поэтому для удаления газов металл сначала кипятят без конденсационного шлема до достижения спокойного кипения расплава. По охлаждении к тиглю присоединяют конденсационный шлем и металл перегоняют после достижения высокого вакуума при температуре 1400—1500°. Бериллиевые чешуйки сначала брикетируют, а затем расплавляют. Этот расплав, уже не содержащий включений соли, можно тотчас же подвергнуть перегонке. Приблизительно через 20 мин. перегонка заканчивается. Процесс прерывают после перегонки приблизительно $^3/_4$ всей загрузки. В зависимости от температуры, при которой проводилась перегонка, бериллий в конденсационном шлеме содержится либо в форме больших бус, либо в виде налетов или дендритов. Степень чистоты, если не считать некоторого содержания кислорода, превышает 99,97%.

Относительно получения соединения бериллия из гадолинита см. в разделе «Скандий, иттрий, редкоземельные металлы» (стр. 517).

Свойства. Мол. вес 9,02. Т. пл. 1280°; т. кип. 2970°. Кристаллизуется по типу *A3*. При комнатной температуре хрупкий; при температуре красного каления ковкий.

При соприкосновении с водой бериллий покрывается тонкой пленкой окиси, но больше уже не изменяется; в разбавленных кислотах, наоборот, очень энергично растворяется.

Литература. F u n k H., Die Darstellung der Metalle im Laboratorium, Stuttgart, 1938, S. 21; K r o l l W., Beryllium in v a n A r k e l A. E., Reine Metalle, Berlin, 1939, S. 99; K r o l l W., Metallwirtschaft, **13**, 725 (1934); Metal. Ind., **47**, 29 (1935); S l o m a n H. A., J. Inst. Met., **44**, 365 (1932).

ХЛОРИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ (ХЛОРИД БЕРИЛЛИЯ)

$BeCl_2$

I. $BeO + C + Cl_2 = BeCl_2 + CO$

25,01 12,01 70,91 79,92 28,01

При осторожном повышении температуры иенское посудное стекло не реагирует с галогенидами бериллия. Поэтому из кварцевого стекла изготовляют только приборы, в которых получают $BeCl_2$. Сосуды же для возгонки в вакууме и хранения могут быть выполнены из иенского стекла.

Установка, изображенная на рис. 220, состоит из широкой кварцевой трубки *1* (длиной 400 *мм*, диаметром 25 *мм*), присоединенной через широкую пришлифованную насадку к осушительной системе для газов. Другой конец трубки присоединен узким шлифом *2* к прибору из иенского стекла. Этот прибор состоит из нескольких цилиндрических камер *3—6*, предназначенных для приема продукта дальнейшей возгонки галоидного соединения. Камера *5* имеет, кроме того, боковую трубку с разбиваемым клапаном, к которому впоследствии припаивают систему шариков *7—10* для хранения препарата.

Для получения $BeCl_2$ в кварцевую трубку *1* вдвигают кварцевую лодочку *11*, содержащую тщательно приготовленную смесь 3,5 *г* BeO и 2,5 *г* прокаленного сахарного угля. После удаления воды, поглощенной углем, а также и других примесей нагреванием установки в токе азота до температуры около 900° газообразный азот вытесняют хлором и устанавливают необходимую температуру реакции на уровне 700°. Образующийся возгон $BeCl_2$ накопляется на протяжении нескольких часов в задней части кварцевой трубки *1* в виде прекрасных белых войлокообразных кристаллов. По окончании реакции пропускают чистый азот и на втулку шлифа *2* надевают часть установки из иенского стекла. Шлиф *2* не смазывают, поскольку в данном случае работа проводится при обыкновенном давлении. Передвигая трубчатую печь, галогенид возгоняют в камеру *3*, причем после возгонки остается хвостовая (последняя) фракция. Возгонка протекает при 380° с достаточной скоростью. После запаивания муфты шлифа *2* стеклянную часть установки присоединяют к высоковакуумному насосу и перемещая печь, возгоняют первый погон в четвертую камеру *6*. Затем печь передвигают обратно и главную массу соли возгоняют сначала в камеру *4*, что удается осуществить в высоком вакууме при 330°. Камеру *3*, в которой остается последняя фракция, запаивают. Эту возгонку затем повторяют, переводя соль из камеры *4* в камеру *5*; таким образом, из всей стеклянной части установки остается только запаянная с двух сторон камера *5*, из которой полностью эвакуированы газы.

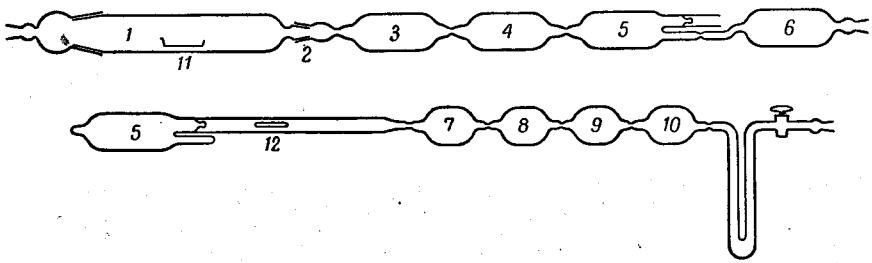


Рис. 220. Получение и возгонка (с целью очистки) хлористого бериллия.
1—кварцевая трубка; *2*—шлиф; *3—6*—камеры из иенского стекла; *7—10*—шарики из иенского стекла; *11*—кварцевая лодочка; *12*—стеклянная палочка.
Суженные места предназначены для запаивания в вакууме.

Эти процессы возгонки следует проводить при непрерывной работе насоса, поскольку невозможно их выполнить безупречно в запаянной установке, находящейся в вакууме. Небольшие количества газа десорбируются

со стенок и ухудшают вакуум. Это, в свою очередь, обусловливает несколько более повышенную температуру возгонки. $BeCl_2$ в данном случае частично реагирует со стеклом с образованием $BeO+SiCl_4$, что обусловливает непрерывное ухудшение вакуума; наконец, возгонка может совершенно приостанавливаться и на наиболее холодных местах установки начинается выделение жидкого $SiCl_4$. Лучше всего постараться провести весь рабочий процесс непрерывно, на что требуется около 30 час.

Для переноса $BeCl_2$ в сосуды для хранения к боковой трубочке камеры *5* присоединяют стеклянную трубку длиной около 10 *см*, вводят в нее маленькую стеклянную палочку *12* и, наконец, припаивают к этой трубке четырехшариковую трубку. Через ловушку, погруженную в охлаждающую смесь, и стеклянный кран всю установку присоединяют при помощи пришлифованного перехода к высоковакуумному насосу. После прекращения нагревания кран закрывают, отключают систему от вакуумного насоса и, быстро наклонив трубку, палочкой *12* разбивают клапан. После этого при максимальном вакууме и охлаждении ловушки жидким воздухом $BeCl_2$ возгоняют в отдельные шарики (для чего на каждый шарик затрачивается около 4 час.).

Другие методы получения. Для получения $BeCl_2$ рекомендуется также реакция бериллия с хлором и хлористым водородом [II] или обработка BeO четыреххлористым углеродом [III].

Свойства. Белоснежные кристаллы или кристаллическая масса. Т. пл. 405°; т. кип. 488°. *D* 1,90. Соль чрезвычайно гигроскопична; растворяется в воде с выделением значительного количества тепла. Из-за гидролиза раствор имеет сильнокислую реакцию. При выпаривании из него выкристаллизовывается гидрат $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ в виде моноклинных расплывающихся табличек (если гидролиз подавлен приливанием соляной кислоты); в противном случае выпадают хлориды основного характера. Безводный $BeCl_2$ легко растворяется в спирте и эфире.

Литература. I. Hönigschmid O., Johannsen T., Z. Naturforsch., **1**, 650 (1946); Remy H., Lehrbuch d. anorg. Chem., Bd. I, Leipzig, 1950, S. 257.
II. Rahlfs O., Fischer W., Z. anorg. Chem., **211**, 349 (1933).
III. Besson J., C. R., **214**, 861 (1942).

БРОМИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ (БРОМИД БЕРИЛЛИЯ)

$BeBr_2$

I. $$\underset{25,01}{BeO} + \underset{12,01}{C} + \underset{159,83}{Br_2} = \underset{168,84}{BeBr_2} + \underset{28,01}{CO}$$

Для получения $BeBr_2$ можно применить метод, описанный для получения $BeCl_2$, но с нижеследующими изменениями. Насыщенный парами брома ток азота пропускают при 1200° через смесь BeO с углем. При этой реакции кварц сильно разъедается. Первая возгонка протекает с достаточной скоростью уже при 360°; для дальнейших возгонок в высоком вакууме достаточна температура 310°.

II. $$\underset{9,01}{Be} + \underset{159,83}{Br_2} = \underset{168,84}{BeBr_2}$$

При пропускании над металлическим бериллием тока водорода, насыщенного бромом, реакция протекает при более низкой температуре, чем при получении $BeBr_2$ по методу I, а поэтому кварцевая посуда подвергается меньшему разъеданию.

Свойства. Длинные белые иглы. Т. пл. 488°; начало возгонки при 360°. *D* 3,47. Соль очень гигроскопична. Растворяется с сильным выделением тепла. При упаривании раствора до сиропообразной консистенции и пропускании газообразного бромистого водорода через водный раствор, приобретающий после упаривания щелочную реакцию, выкристаллизовывается тетрагидрат в форме столбчатых гигроскопичных кристаллов.

Литература. I. Hönigschmid O., Johannsen T., Z. Naturforsch., **1**, 650 (1946).
II. Rahlfs O., Fischer W., Z. anorg. Chem., **211**, 349 (1933).

ИОДИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ (ИОДИД БЕРИЛЛИЯ)

BeJ_2

I. $$\underset{9,01}{Be} + \underset{253,82}{J_2} = \underset{262,83}{BeJ_2}$$

Иодистый бериллий образуется при действии парообразного иода или очищенного водорода, насыщенного иодом, на металлический бериллий в кварцевой трубке при температуре темнокрасного каления. Дальнейшая возгонка для получения бесцветного продукта производится так, как это описано при получении $BeCl_2$, но ввиду применения более высоких температур предпочтительнее проводить весь процесс в установке, собранной целиком из кварцевых частей.

II. $$\underset{30,04}{Be_2C} + \underset{507,64}{2J_2} = \underset{525,66}{2BeJ_2} + \underset{12,01}{C}$$
$$\underset{30,04}{Be_2C} + \underset{511,68}{4HJ} = \underset{525,66}{2BeJ_2} + \underset{16,04}{CH_4}$$

Получение иодида по методу, аналогичному методу получения хлорида, т. е. путем пропускания тока азота, насыщенного иодом, над смесью BeO с углем, не удается и необходимо пользоваться в качестве исходного материала Be_2C.

Be_2C смешивают и вводят в реакцию при температуре около 700° в кварцевой трубке с тщательно очищенным и высушенным HJ или током водорода, насыщенного иодом. Дальнейшая очистка возгонкой осуществляется так же, как и при синтезе $BeCl_2$.

Свойства. Белые иглы. Т. пл. 480°; т. кип. 488°. Очень гигроскопичен. С водой энергично взаимодействует с образованием HJ.

Литература. I. Rahlfs O., Fischer W., Z. anorg. Chem., **211**, 349 (1933).

II. Lebeau P., Ann. Chimie, (7) **16**, 476, 490 (1899); Messerknecht C., Biltz W., Z. anorg. Chem., **148**, 152 (1925).

ОКИСЬ БЕРИЛЛИЯ И КАРБОНАТ БЕРИЛЛИЯ

BeO, $BeCO_3$

$$BeCO_3 = BeO + CO_2$$
69,02 25,01 44,01

Продажный карбонат бериллия, содержащий обычно свыше 1% примесей, вносят в платиновый сосуд, содержащий горячую дважды перегнанную уксусную кислоту, и горячий раствор фильтруют на платиновом тигле Гуча. При быстром охлаждении выпадает в виде мелких кристаллов основной ацетат, который затем три раза перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты.

Каждый раз соль отделяют при помощи центрифуги с платиновыми фильтрующими воронками. Предварительно очищенный таким путем ацетат возгоняют в стеклянной трубке большого диаметра, пропуская через нее чистый сухой воздух с температурой 250°. Возгон нагревают в предварительно пропаренной круглодонной колбе из иенского стекла с чистой концентрированной азотной кислотой и таким образом переводят его в нитрат. Нитрат прокаливанием до 1100° превращают в окись; однако полученный таким образом препарат всегда содержит около 0,35 *мл* газов (азота, кислорода) на 1 *г* вещества.

Очень чистую окись можно получить вторичным превращением полученного по вышеописанному методу нитрата бериллия в карбонат. Кислый раствор нитрата выпаривают в платиновой чашке для удаления избытка кислоты, остаток растворяют в небольшом количестве воды и к раствору добавляют такое количество перегнанного раствора карбоната аммония, при котором выпавший сначала карбонат бериллия снова переходит в прозрачный раствор. Затем раствор упаривают в платиновой чашке до тех пор, пока весь карбонат бериллия не выпадет в виде крупных кристаллов. После основательного промывания кристаллов чистой водой и затем свежеперегнанным спиртом продукт реакции высушивают и, наконец, прокаливают в платиновом сосуде в электрической печи при 900° до образования окиси.

Свойства. Белый рыхлый порошок. *D* 2,9. Т. пл. 2530°. В воде растворяется чрезвычайно плохо (около 0,20 *мг/л*). Растворимость в кислотах зависит от температуры прокаливания. Лучше всего BeO растворяется в плавиковой кислоте. Кристаллизуется по типу *B*4.

Литература. Hönigschmid O., Johannsen T., Z. Naturforsch., **1**, 650 (1946).

ГИДРООКИСЬ БЕРИЛЛИЯ

$Be(OH)_2$

Можно получить две кристаллические модификации $Be(OH)_2$: метастабильную форму α-$Be(OH)_2$ и стабильную форму β-$Be(OH)_2$.

α-$Be(OH)_2$. Получение α-$Be(OH)_2$ основано на ее образовании в качестве первичного продукта «старения» аморфной гидроокиси бериллия, которую можно получить осаждением раствора соли бериллия аммиаком без доступа двуокиси углерода. При длительном нагревании (около 24 час.) аморфного осадка с 10%-ным раствором аммиака из него можно получить α-$Be(OH)_2$.

Очень чистый препарат получают путем электродиализа аморфной гидроокиси бериллия в течение многих суток.

β-$Be(OH)_2$. β-форма получается лучше всего путем медленного гидролиза бериллата натрия. Приблизительно 10 н. раствор NaOH насыщают при температуре кипения чистейшей аморфной гидроокисью бериллия до начала образования неисчезающей мути. При очень медленном охлаждении выделяется песчанистый тонкокристаллический продукт. Под микроскопом наблюдаются прекрасные, равномерно образованные бипирамидальные кристаллы. Их можно промыть теплой водой (изменения не происходит) до исчезновения щелочной реакции и высушить при 80°.

Насыщение окисью бериллия при нагревании и выделение кристаллического вещества при охлаждении проводят несколько раз с одним и тем же раствором.

Свойства. Мол. вес 43,04. *D* 1,92.

Растворимость выкристаллизовавшейся гидроокиси бериллия в воде или разбавленных щелочах очень незначительна. В горячем концентрированном растворе едкого натра обе гидроокиси растворяются очень хорошо.

Литература. Havestad L., Fricke R., Z. anorg. Chem., **188**, 357 (1930); Fricke R., Wullhorst B., ibid., **205**, 127 (1932); Fricke R., Hüttig G. F., Hydroxyde und Oxyhydrate, Leipzig, 1937, S. 12.

БЕРИЛЛАТЫ НАТРИЯ

I. Свежеосажденную гидроокись бериллия обрабатывают концентрированным раствором едкого натра (для получения бериллата калия—раствором едкого кали в абсолютном спирте) без доступа двуокиси углерода до полного на-

сыщения щелочью; жидкость фильтруют над едким кали через асбестовый фильтр в серебряной воронке; затем фильтрат упаривают в никелевых чашках над серной кислотой и едким кали в вакууме. В этом случае сначала выпадают Na_2CO_3 и некоторое количество $Be(OH)_2$. После начала выделения белоснежного бериллата натрия с шелковистым блеском жидкость снова, как и раньше, отфильтровывают и упаривают. Полученный продукт промывают спиртом и высушивают в вакуум-эксикаторе.

II. Мононатрийбериллат вместе с $Be(OH)_2$ выпадает при 30° в качестве донного вещества системы $BeO—NaOH—H_2O$ при концентрации NaOH около 33% и концентрации BeO около 4,3%; при более высоких концентрациях едкого натра мононатрийбериллат является единственным донным веществом.

III. Ортобериллат натрия, соответствующий формуле Na_4BeO_3, образуется в виде белого порошка при взаимодействии Na_2O с BeO в серебряной лодочке при 500°.

Относительно техники работы без доступа двуокиси углерода и влаги атмосферного воздуха см гл. I; см., кроме того, описание синтеза ортостанната (стр. 353), а также оригинальные работы.

Свойства. Сильно гигроскопичны кристаллы, разлагающиеся на воздухе под действием двуокиси углерода.

Литература. I. Krüss I. G., Moraht H., Liebigs Ann., 260, 174 (1890).
II. Fricke R., Münchmeyer A., Engelhardt F., Z. anorg. Chem., 166, 247 (1927).
III. Zintl E., Morawietz W., Z. anorg. Chem., 236, 372 (1938).

СЕРНИСТЫЙ БЕРИЛЛИЙ (СУЛЬФИД БЕРИЛЛИЯ) BeS

Сернистый бериллий можно получить двумя методами: I—синтезом из элементов и II—реакцией хлорида с H_2S. Последний метод не дает, однако, возможности получать препараты, совершенно не содержащие хлорида.

I. $\underset{9,01}{Be} + \underset{32,07}{S} = \underset{41,08}{BeS}$

Пары серы пропускают в токе водорода над бериллием наивысшей чистоты при температуре выше 1150°. Прибор со шлифами для этого синтеза состоит (рис. 221) главным образом из кварцевой трубки с расширением на одном конце, в которое вводят серу; посредине кварцевой трубки помещают бериллий в лодочке из кварца, или, что лучше, из трехокиси алюминия, или окиси бериллия. Для обеспечения полноты реакции полученный сначала продукт тонко растирают в агатовой ступке и снова подвергают действию паров серы.

Вартенберг упростил этот метод. Он рекомендует вводить запаянную снизу кварцевую трубку диаметром 15 *мм* и длиной 700 *мм*, содержащую 6 *г* бериллия и 30 *г* перегнанной серы, в печь

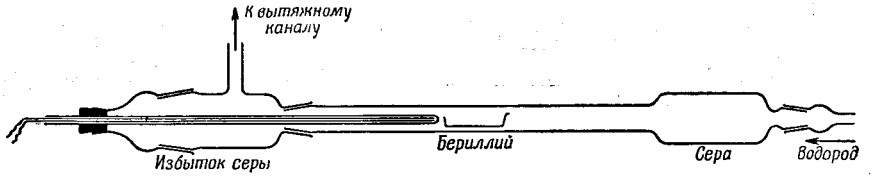


Рис. 221. Получение сернистого бериллия.

с платиновой обмоткой, наклоненной приблизительно под углом 45°. Бериллий предварительно размалывают в кофейной мельнице до получения частиц величиной 0,2—0,5 *мм*; более мелкие частицы отсеивают. Приблизительно 2 часа печь нагревают до 1350°, причем сера все время стекает по длинному концу трубки, играющему роль обратного холодильника и выступающему из печи, и закрывает доступ воздуху. Затем, вынув и охладив трубку, отрезают ее конец, легко отделяющуюся спекшуюся лепешку дробят и снова, как и раньше, обрабатывают серой. Обрезанный конец все время удлиняют, припаивая к нему новые отрезки трубки. В это время лепешки, очищенные в вакууме от примеси серы, еще содержат чешуйки бериллия. Однако последние можно измельчением в порошок и просеиванием (0,1 *мм*) удалить из смеси, после чего грязножелтый порошок, почти лишенный на воздухе запаха, при погружении в разбавленную кислоту перестает выделять водород. Определение количества выделяющегося H_2S показывает, что степень чистоты препарата соответствует 98%; однако в разбавленной серной кислоте 2,4% остаются нерастворенными.

II. $\underset{79,92}{BeCl_2} + \underset{34,09}{H_2S} = \underset{41,08}{BeS} + \underset{72,94}{2HCl}$

Этот метод имеет смысл применять только тогда, когда нет металлического бериллия.

$BeCl_2$, полученный пропусканием хлористого водорода через нагретую до красного каления смесь BeO и угля, подвергают многократной возгонке в кварцевой трубке для возможно лучшей очистки. Этот препарат непосредственно после получения обрабатывают, не разнимая прибора, сероводородом наивысшей чистоты, полученным из серы и водорода. Для достижения сколько-нибудь удовлетворительного выхода следует затормозить слишком быструю возгонку $BeCl_2$ (приблизительно при 400°) путем весьма постепенного повышения температуры. Затем течение реакции локализуют в определенном участке реакционной трубки. Этой локализации достигают при помощи кварцевой трубки, охлаждаемой водой и находящейся внутри реакционной трубки. Хлорид рекомендуется многократно возгонять в токе сероводорода то в одну, то в другую сторону.

Продукт, который вначале содержит значительную примесь хлорида, нагревают в течение еще часа в токе сероводорода при 850—950°. В результате образуется беловато-серый аморфный сульфид, содержащий еще следы хлорида и менее устойчивый на воздухе, чем продукт, получаемый по методу I.

Свойства. Порошок от серого до белого цвета, издающий на воздухе слабый запах сероводорода.

Кристаллизуется по типу *B*3 (тип цинковой обманки). *D* 2,36.

Литература. I. v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., 252, 136 (1943).

II. Tiede E., Goldschmidt F., Ber. dtsch. chem. Ges., 62, 758 (1929).

СЕЛЕНИД И ТЕЛЛУРИД БЕРИЛЛИЯ

BeSe, BeTe

BeSe

$$\underset{9,01}{Be} + \underset{78,96}{Se} = \underset{87,97}{BeSe}$$

BeSe получают синтезом из элементов в токе водорода при 1100°. Селен наивысшей чистоты и такой же бериллий в порошке вносят каждый в отдельной лодочке из трехокиси алюминия, окиси бериллия или даже из кварца в кварцевую реакционную трубку таким образом, чтобы ток водорода сначала насыщался парами нагретого селена и затем проходил над бериллием. Для поглощения очень ядовитых отходящих газов, содержащих H_2Se, к реакционной трубке присоединяют промывную склянку, наполненную раствором уксуснокислого свинца. Селен нагревают горелкой Бунзена, бериллий же равномерно нагревают в электрической печи. Полученный BeSe часто имеет склонность к кристаллизации в виде длинных игл.

BeTe

Аналогичным синтезом из элементов в токе водорода можно получить BeTe:

$$\underset{9,01}{Be} + \underset{127,61}{Te} = \underset{136,62}{BeTe}$$

Свойства. Серый порошок; на воздухе сравнительно быстро разлагается. Кристаллизуется по типу *B*3 (тип цинковой обманки). BeSe: *D* 4,32; BeTe: *D* 5,09.

Литература. Tiede E., частное сообщение.

НИТРИД БЕРИЛЛИЯ

Be_3N_2

$$\underset{27,04}{3Be} + \underset{34,06}{2NH_3} = \underset{55,06}{Be_3N_2} + \underset{6,06}{3H_2}$$

Вместо того чтобы синтезировать нитрид из элементов, его можно легче и с лучшими выходами получить, нагревая металлический бериллий в токе аммиака.

Продажный металл, измельченный в стальной ступке и просеянный через сито с 1600 отверстиями на 1 $см^2$, помещают в корундовую лодочку и нагревают в фарфоровой трубке в токе сухого NH_3 сначала в течение 3 час. при 850°. Нагревание препарата в токе NH_3 должно быть повторено три раза при температуре 1000°, причем каждый раз перед этим препарат снова измельчают в агатовой ступке. Полученные таким путем препараты обыкновенно содержат 94—95% Be_3N_2. При применении металла, перегнанного в высоком вакууме, и тщательной работе можно получить и более чистые продукты.

Свойства. Серо-белый порошок; на воздухе очень устойчив, при кипячении с кислотами разлагается медленно. Кристаллизуется по типу *D* 5_3 (тип «*C*-полуторных окислов»).

Литература. Fichter F., Brunner E., Z. anorg. Chem., 93, 86 (1915); Rieber J., диссертация, Hannover, 1930; v. Stackelberg M., Paulus R., Z. phys. Chem., (B) 22, 305 (1933).

КАРБИДЫ БЕРИЛЛИЯ

Be_2C, BeC_2

Be_2C

I.
$$\underset{18,03}{2Be} + \underset{12,01}{C} = \underset{30,04}{Be_2C}$$

Стехиометрическая смесь бериллия с прокаленной ацетиленовой сажей переходит при нагревании до 1300° в течение короткого времени в Be_2C.

II.
$$\underset{50,02}{2BeO} + \underset{36,03}{3C} = \underset{30,04}{Be_2C} + \underset{56,02}{2CO}$$

Смесь прокаленной BeO с половинным по весу количеством сахарного угля смешивают с 5% крахмала и 15% воды. Затем смесь прессуют в цилиндрики, высушивают, прокаливают и, наконец, нагревают в атмосфере водорода при давлении 2 *am* в течение 10—15 мин. при 1930°. При этом образуется 85—92%-ный продукт в виде прекрасных кирпично-красных кристаллов. При 1700° реакции еще не происходит; выше 2200° карбид очень сильно разлагается. Поэтому нельзя рекомендовать сам по себе более удобный метод Мессеркнехта и Бильца, заключающийся в проведении реакции простейшим способом в графитовом тигле при помощи погруженного в расплавленный металл угольного электрода (110 *в*, 30 *а*).

Содержание карбида в сравнительно загрязненных продуктах можно повысить, обрабатывая их горячей разбавленной соляной кислотой. Правда, часть карбида теряется вследствие разложения, однако избыток углерода удается при этом удалить отмучиванием, а BeO перевести в раствор. Таким путем можно обогатить карбид до содержания >95% Be_2C. Остаток состоит из BeO и свободного углерода.

Свойства. Желто-красный мелкокристаллический порошок, лишь медленно разлагающийся на влажном воздухе.

Кристаллизуется по типу *C*1 (тип антифлюорита).

Литература. Oesterheld G., Z. anorg. Chem., **97**, 1 (1916); Fichter F., Brunner E., ibid., **93**, 91 (1915); Kielland J., Tronstad L., Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl., **8**, 147 (1936); Lebeau P., C. R., **121**, 496 (1895); Messerknecht C., Biltz W., Z. anorg. Chem., **148**, 153 (1925); v. Stackelberg M., Quatram F., Z. phys. Chem., (B) **27**, 50 (1934).

BeC_2

$$Be + C_2H_2 = BeC_2 + H_2$$
$$9{,}01 \quad 26{,}04 \quad 33{,}03 \quad 2{,}02$$

По Дюрану, BeC_2 образуется при пропускании сухого ацетилена при 450° над порошкообразным бериллием, помещенным в трубку из стекла пирекс или иенского стекла. Препарат окрашен в черноватый цвет примесью свободного углерода, образующегося вследствие термического разложения ацетилена.

Свойства. BeC_2 выделяет ацетилен при действии воды или, еще легче, при действии разбавленной соляной кислоты.

Литература. Durand J. F., Bull. Soc. chim. France, (4) **35**, 1141 (1924).

ОСНОВНОЙ АЦЕТАТ БЕРИЛЛИЯ

$Be_4O(CH_3COO)_6$

I. 40 *г* основного карбоната бериллия перемешивают при нагревании с 80 *мм* ледяной уксусной кислоты до тех пор, пока не прекратится выделение двуокиси углерода. Об окончании реакции можно судить также и по тому, что начинают выпадать белые полупрозрачные кристаллы; в противном случае наблюдается аморфный белый остаток. Раствор охлаждают до комнатной температуры и выкристаллизовавшийся основной ацетат бериллия отсасывают на нуче и высушивают на воздухе.

Сырой продукт обрабатывают 60—80 *мл* хлороформа и нерастворимый остаток отфильтровывают. Раствор упаривают на водяной бане. Кристаллизующуюся в виде бесцветных октаэдров основную соль отфильтровывают и освобождают в вакуум-эксикаторе от остатков хлороформа. Продукт плавится при 284° и возгоняется без остатка при пониженном давлении. Выход 28 *г*.

II. По Бильцу, 15 *г* $Be(OH)_2$ растворяют в разбавленной уксусной кислоте при нагревании. При выпаривании раствора на водяной бане остается резиноподобный остаток, который растворяют приблизительно в 200 *мл* безводной уксусной кислоты. Из жидкости, отфильтрованной в кипящем состоянии, при охлаждении выпадает основная соль в виде прекрасных бесцветных игл или октаэдров. Упариванием маточного раствора до $^1/_4$ первоначального объема получают вторую фракцию кристаллов. Кристаллы высушивают при 100°. Соль помещают в колбу с саблевидным отростком и отгоняют при 330°.

См. получение BeO в чистом виде (стр. 421).

Описание переработки более значительных количеств (100 *г* сырой окиси) можно найти у Штока, Преториуса и Присса (см. также переработку гадолинита в разделе скандий, иттрий, редкоземельные металлы, стр. 517).

Свойства. Мол. вес 406,34. Белая масса. Т. пл. 284°; т. кип. 330°. В вакууме начинает возгоняться при 95°.

Соль не растворяется в холодной воде и разлагается горячей водой. Она плохо растворима в спирте, еще меньше в эфире, легче в хлороформе.

Литература. I. Moeller T., Cohen A. J., Marvell E., Audrieth L. F., Inorganic Syntheses, vol. III, New York, 1950, p. 9.

II. Haber F., van Oordt G., Z. anorg. Chem., **40**, 465 (1904); Stock A., Praetorius P., Priess O., Ber. dtsch. chem. Ges., **58**, 1571 (1925); Biltz H., Biltz W., Übungsbeispiele aus der unorgan. Experimentalchemie, Leipzig, 1920, S. 212.

МАГНИЙ

Mg

Для получения магния наивысшей чистоты в большинстве случаев достаточно подвергнуть продажный магний дестилляции, или, что лучше, возгонке в высоком вакууме.

Технически магний обыкновенно получают путем электролиза расплавленного обезвоженного карналлита ($MgCl_2 \cdot KCl$) с применением анода из графита Ачесона и железного катода.

Полученный электролитическим способом технический металл содержит наряду с небольшим количеством других примесей (железа, алюминия, кремния, азота) еще до 2,7% хлора. Очистку осуществляют переплавкой под слоем плавней или, что лучше, двукратным фильтрованием. Такое фильтрование можно осуществить очень просто, например продавливанием расплавленной части металла через сито (из одного или нескольких листов железа), опускаемое сверху вниз. Этим путем сильно понижают содержание хлорида (до 0,003% хлора). Чистый 99,9%-ный магний, совершенно не содержащий галогенов, получают по методу Радентейнера.

ВОЗГОНКА СЫРОГО МЕТАЛЛА

I. В лаборатории можно работать упрощенным путем, как описано ниже. Сосуд для возгонки состоит (см. рис. 222, а также установку, описанную при изложении процесса перегонки

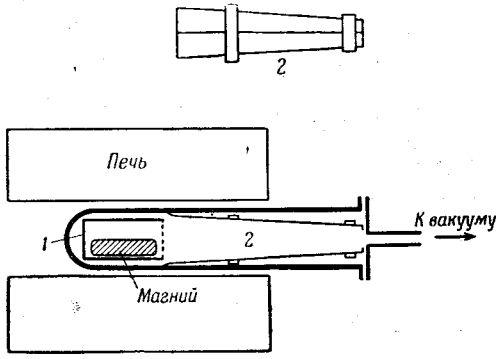


Рис. 222. Очистка магния возгонкой.
1, *2*—вставные железные трубки.

кальция, стр. 433) из закрытой с одной стороны железной трубки диаметром 60 *мм* и длиной 500 *мм* с герметически присоединенной на болтах крышкой, имеющей патрубок, ведущий к высоковакуумной системе. В нижний конец этой реторты вставлена железная трубка *1*, содержащая сырой магний. Открытый конец трубки закрыт одной или двумя железными сетками с мелкими отверстиями. Эти сетки закреплены натяжными кольцами. В более холодную часть сосуда для возгонки вставляют коническую железную трубку *2*, состоящую из двух половинок, скрепленных кольцами (см. деталь *2* на рис. 222). Перед проведением процесса внутренние стенки опудривают окисью магния для предотвращения прилипания конденсирующегося металла.

При остаточном давлении 10^{-3} *мм* рт. ст. т. возг. ~600°. Если температуру на поверхности конденсации поддерживать в интервале 400—500°, то образующиеся кристаллы имеют дендритную форму; большие количества металла срастаются в массивные блоки. При более высоких температурах (600°) образуются большие монокристаллы.

Полученный путем однократной возгонки металл содержит меньше 0,001% железа, алюминия, кремния и хлора. После многократной возгонки примеси к металлу уже нельзя обнаружить ни химическим, ни спектрографическим путем. Возогнанный металл можно переплавить в атмосфере аргона при давлении 300—400 *мм* рт. ст.

II. При необходимости возгонки в течение часа значительного количества металла (около 1 *кг*) его конденсируют в установке несколько большей емкости на цилиндре с водяным охлаждением.

Свойства. Ат. вес 24,32. Т. пл. 650°; т. кип. 1102°. *D* 1,737. Кристаллизуется по типу *A*3. Холодная вода медленно действует на магний, гораздо быстрее реакция протекает с кипящей водой. В кислотах магний растворяется бурно.

Литература. Gmelin, Handb. d. anorg. Chemie, 8 Aufl., Nr. 27, Bd. Magnesium, S. 121; Funk H., Die Darstellung der Metalle im Laboratorium, Stuttgart, 1938, S. 26.

I. Kaufmann W., Siedler P., Z. Elektrochem., 37, 492 (1931).

II. Hérenguel I., Chaudron G., C. R., 193, 771 (1931); 195, 1272 (1932); Chaudron G. in van Arkel A. E., Reine Metalle, Berlin, 1939, S. 111.

ХЛОРИСТЫЙ МАГНИЙ (ХЛОРИД МАГНИЯ) $MgCl_2$

$MgCl_2$ БЕЗВОДНЫЙ

По разработанному Ричардсом методу $MgCl_2$ получают из смеси $NH_4Cl + MgCl_2 \cdot 6H_2O$ или из двойной соли $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ обезвоживанием этих солей в токе хлористого водорода.

Для получения более значительных количеств (>100 *г*) гораздо предпочтительнее обработка MgO газовой смесью окиси углерода и хлора.

I. $$\underset{53,50}{NH_4Cl} + \underset{203,35}{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$$ [или

$$\underset{256,85}{NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O}] = \underset{95,23}{MgCl_2} + \underset{53,50}{NH_4Cl} + \underset{108,12}{6H_2O}$$

Эквимолекулярные количества $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и NH_4Cl кристаллизуют из водных растворов при температурах несколько выше 50°. После отделения маточного раствора при этой температуре соль снова перекристаллизовывают и после

небольшого подсушивания переносят еще в горячем состоянии в кварцевую лодочку, вдвинутую в кварцевую трубку. Обезвоживание в токе хлористого водорода проводят сначала в течение 3 час. при 100° (стараясь избежать сплавления кристаллов, содержащих кристаллизационную воду), затем 1 час при 250° и 1 час при 400°. Наконец, продукт быстро сплавляют и при охлаждении очищают от хлористого водорода в токе двуокиси углерода. Полученный таким путем препарат содержит 0,1% окиси магния и 0,05% двуокиси кремния. Он сохраняется над фосфорным ангидридом. При не столь высоких требованиях к чистоте препарата можно исходить из смеси NH_4Cl и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Расход хлористого водорода можно сильно уменьшить, понизив содержание воды в гексагидрате или в аммониевом карналлите нагреванием в вакууме до 200° или хранением в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Высушивание в токе хлористого водорода можно в этих случаях начинать прямо при 200°.

Хотя при нагревании гексагидрата на воздухе отщепление хлористого водорода начинается уже при 106°, при быстрой работе можно все же выпаривать кристаллизационную воду в большой фарфоровой чашке и при 150° без риска вызвать образование заметных количеств основной соли. Очень целесообразно покрывать пробу широкой воронкой, служащей дефлегматором для образующихся паров соляной кислоты. Образование основной соли, таким образом, может быть сведено к минимуму. При 180° начинается кристаллизация дигидрата. При этой температуре расплав выливают на алюминиевую пластинку и еще в теплом состоянии измельчают. Такой продукт на 1 моль $MgCl_2$ содержит еще 2,3—2,8 моля воды.

Чтобы еще более понизить расход хлористого водорода, его высушивают над серной кислотой и снова вводят в процесс по Тредвеллу. Однако это требует сложной установки; кроме того, образующиеся следы хлорсульфоновой кислоты вступают в реакцию с $MgCl_2$ с образованием $MgSO_4$.

II. $$MgO + Cl_2 + CO = MgCl_2 + CO_2$$
$$40{,}32 \quad 70{,}91 \quad 28{,}01 \quad 95{,}23 \quad 44{,}01$$

Лишь в присутствии восстановителя (окиси углерода) можно достигнуть количественного хлорирования MgO. Переход MgO в $MgCl_2$ сильно зависит от предварительной термической обработки MgO; прокаленная при 800° жженая магнезия обладает еще значительной реакционной способностью. Продажная окись углерода, выпускаемая в баллонах, для этой цели непригодна, так как содержащийся в ней водород образует воду, являющуюся помехой при бездействии установки. Поэтому окись углерода получают в отдельном небольшом приборе.

а) Генератор окиси углерода. В качестве реакционного сосуда служит вертикальная кварцевая трубка внутренним диаметром 20 *мм* и длиной 600 *мм*. В этой трубке поддерживают температуру около 950°. В трубку вплоть до нижней горячей зоны вдвигают несколько более узкую запаянную кварцевую трубку, играющую роль решетки. В трубку насыпают сухой активированный уголь с зернами размером 5 *мм*; через припаянный наверху боковой патрубок в трубку можно добавлять активированный уголь. Сверху из баллона вводят в реакцию двуокись углерода. Простым способом определения, достаточно ли содержание окиси углерода в генераторном газе, может служить зажигание окиси углерода с образованием маленького пламени у конца капилляра, отведенного от трубки для выпуска газа. Отходящий газ проходит через предохранительный клапан и счетчик пузырьков и затем смешивается с хлором, измеряемым подобным же образом.

б) Печь для окиси магния. Реакционным сосудом служит вертикальная кварцевая трубка внутренним диаметром 35 *мм* и длиной 700 *мм*. В нижней части находится воронкообразный центрированный капельный наконечник диаметром 4 *мм* с насыпанными над ним осколками кварца. При загрузке 500 *г* MgO и токе газа 200 *мл* хлора + 210 *мл* окиси углерода в минуту при 750° можно получить реакционный газ, содержащий 1%-ный избыток окиси углерода. При этом содержание хлора будет ниже $3 \cdot 10^{-5}$ %. Газовую смесь пропускают снизу вверх противотоком к стекающей соли. Выливающиеся из отверстия наконечника капли соли свободно стекают в находящийся под наконечником пришлифованный приемник; чистобелые рыхлые палочки и зерна $MgCl_2$ можно впоследствии легко удалить. Однако перед появлением первых капель вся масса окиси, наполняющей трубку, должна быть пропитана расплавленным хлоридом. Это происходит лишь через 2—3 часа после начала хлорирования.

Выходящие из верхнего конца печи газы проходят через небольшой пылеотделитель, который в конце реакции содержит все примеси, находившиеся в примененной окиси магния; затем газы выводят в вытяжной канал. Через капиллярную отводную трубку можно направить слабую струю газа на пламя бунзеновской горелки, в котором находится раскаленная медная проволока. Желательный избыток окиси углерода определяют по слабосинему оттенку пламени. Следы хлора открывают по зеленой окраске медного пламени (реакция Бейльштейна).

Свойства. Слоистая кристаллическая масса; плавится при 712° с образованием прозрачной, как вода, легкоподвижной жидкости. При температуре светлокрасного каления возгоняется в токе водорода. D 2,41. Соль более гигроскопична, чем хлориды щелочноземельных металлов с более высоким атомным весом. При нагревании до 300° выделяется хлор; при этом образуются окись и хлорокиси.

Литература. I. Richards T. W., Parker H. G., Z. anorg. Chem., 13, 81 (1897); Biltz W., Hüttig G. F., ibid., 119, 116 (1921); Biltz W., Klemm W., Z. phys. Chem., 110, 331 (1924); Treadwell W. D., Zürrer T., Helv. chim. Acta, 15, 1271 (1932); Kelley K. K., Moore G. E., J. Am. Chem. Soc., 65, 1264 (1943).
II. Treadwell W. D., Cohen A., Zürrer T., Helv. chim. Acta, 22, 449 (1939).

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Для получения весьма чистого препарата 500 *г* обычного продажного $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ растворяют в воде. Раствор насыщают сероводородом и после приливания небольшого количества раствора аммиака оставляют стоять в теплом состоянии в течение нескольких суток. После декантации находящегося над осадком раствора из последнего осаждают кальций небольшим количеством очень чистого оксалата аммония и вновь декантируют жидкость с осадка. Полноту осаждения кальция испытывают вторичным добавлением оксалата и длительным выдерживанием раствора.

Прозрачный раствор выпаривают и соль прокаливают. Полученную таким путем смесь окиси и хлорокиси магния промывают в течение 60 час. на нуче дестиллированной водой до тех пор, пока промывные воды не перестанут давать реакцию на ионы Na^+ и K^+. Однако соль магния, снова переведенная в раствор действием чистой перегнанной соляной кислоты, все же не свободна от примеси этих ионов. Поэтому описанную выше операцию приходится иногда повторять столько раз, сколько потребуется для получения раствора, не содержащего даже следов Na^+ и K^+.

Из водного раствора $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ выделяется при упаривании между —3 и +116°.

При отсутствии платиновой посуды можно работать в кварцевой. Во избежание загрязнения газами, содержащимися в пламени горелки (сера), рекомендуется пользоваться электрическими нагревательными приборами.

Свойства. Гексагидрат образует расплывающиеся моноклинные кристаллы горького вкуса. D 1,56.

АММОНИЕВЫЙ КАРНАЛЛИТ

Требующийся для получения этой двойной соли NH_4Cl обрабатывают для разложения аминов азотной кислотой; затем его высушивают, 5—6 раз перекристаллизовывают и, наконец, снова несколько раз возгоняют в токе чистого воздуха, промытого концентрированным раствором углекислого калия и концентрированной серной кислотой.

Из водной смеси 1 моля $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в 30 *мл* воды и 1 моля NH_4Cl в 70 *мл* воды при температуре выше 50° (лучше всего после кипячения в течение нескольких минут) выкристаллизовывается чистая двойная соль.

Литература. Richards T. W., Parker H. G., Z. anorg. Chem., 13, 81 (1897); Archibald E. H., The preparation of pure inorganic substances, New York, 1932, p. 89.

Относительно получения тетра-, ди- и моногидратов см. Shomate C. H., Huffman E. H., J. Am. Chem. Soc., 65, 1625 (1943).

БРОМИСТЫЙ МАГНИЙ (БРОМИД МАГНИЯ)

$MgBr_2$

$MgBr_2$ можно получить обезвоживанием гексагидрата в токе бромистого водорода (метод I) или введением брома в реакцию с магнием в абсолютном этиловом эфире (метод II).

I. $$\underset{203,35}{MgCl_2 \cdot 6H_2O} \longrightarrow \underset{292,27}{MgBr_2 \cdot 6H_2O} \longrightarrow \underset{184,15}{MgBr_2}$$

Из раствора $MgCl_2$ аммиаком осаждают гидроокись; осадок промывают до тех пор, пока раствор пробы не будет содержать галогенов. После этого осадок в виде водной суспензии переводят в раствор, пропуская через суспензию ток газообразного бромистого водорода. Полученную при упаривании раствора соль перекристаллизовывают и обезвоживают в токе бромистого водорода. Упорно удерживаемый солью HBr вытесняют при нагревании сухим азотом, не содержащим воздуха.

При более строгих требованиях к чистоте препарата работу необходимо проводить в кварцевой посуде. Применение приборов со шлифами позволяет избегнуть соприкосновения соли с атмосферой. В этом случае можно применять методику, разработанную Бакстером для получения галогенидов щелочноземельных металлов.

II. $$\underset{24,32}{Mg} + \underset{159,83}{Br_2} = \underset{184,15}{MgBr_2}$$

Сухим током азота, пропускаемого со скоростью 15 *мл/мин*, выпаривают чистый бром, находящийся в промывной склянке с температурой 50—55°, после чего эти пары пропускают через газоподводящую трубку, доходящую до дна, в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*. В колбе находятся 150 *мл* свежеперегнанного

абсолютного эфира и 10 *г* блестящих магниевых стружек. Колба снабжена быстро вращающейся мешалкой и на выходе газа хлоркальциевой трубкой для защиты от влаги из воздуха. Для отведения значительных количеств тепла, выделяющихся при реакции, колбу охлаждают снаружи до температуры ниже комнатной.

Реакцию прерывают после испарения 15 *мл* брома. Продукт декантируют в сухую склянку и путем охлаждения ниже 0° вызывают кристаллизацию триэфирата $MgBr_2$. Маточный раствор выливают. Кристаллы тотчас же смешивают с безводным бензолом и оставляют стоять при комнатной температуре. При этом в образовавшейся смеси эфира с бензолом наряду с небольшим количеством $MgBr_2$ растворяется бóльшая часть примесей, содержавшихся в сыром продукте. Суспензию затем снова охлаждают до 0°, кристаллы быстро отделяют на нуче и промывают охлажденным до 0° бензолом. В вакууме, создаваемом водоструйным насосом, эти кристаллы очищают от примеси эфира и разлагают эфират, повышая температуру на протяжении нескольких часов до 150—175°. Для удаления последних остатков эфира его откачивают масляным насосом еще в течение часа. Выход $MgBr_2$ 60—70%. Соль имеет чистоту 99,3—99,6%; без очистки бензолом можно достигнуть степени чистоты не выше 90—95%.

Свойства. Чисто белая соль. Т. пл. 711°. *D* 3,72. Тип кристаллов *C*6.

Отличается сильной гигроскопичностью. Расплав разлагается кислородом воздуха с пожелтением и образованием MgO и брома.

Литература. I. Linhard M., Stephan M., Z. phys. Chem., (A) **167**, 88 (1933); Baxter G. F., Brink F. N., J. Am. Chem. Soc., **30**, 47 (1908).

II. Rowley H. H., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3305 (1950); Меншуткин Б., Z. anorg. Chem., **49**, 40 (1906); Biltz W., Hüttig G. F., ibid., **119**, 115 (1921).

ИОДИСТЫЙ МАГНИЙ (ИОДИД МАГНИЯ)

MgJ_2

MgJ_2 можно получить обезвоживанием его гидрата в токе иодистого водорода (метод I), непосредственным синтезом из элементов (метод II) и взаимодействием иода с магнием в абсолютном эфире (метод III).

I. $\underset{422,30}{MgJ_2 \cdot 8H_2O}$ [или $\underset{386,26}{MgJ_2 \cdot 6H_2O}$] $\rightarrow \underset{278,14}{MgJ_2}$

Этот метод соответствует методу I, описанному при изложении синтеза $MgBr_2$.

II. $\underset{24,32}{Mg} + \underset{253,82}{J_2} = \underset{278,14}{MgJ_2}$

0,5 *г* блестящей магниевой стружки нагревают до 600° в фарфоровой лодочке, находящейся в вакууме внутри тугоплавкой стеклянной трубки; в одном конце последней помещают 5—6 *г* иода. Иод многократно возгоняют в трубке над магнием от одного конца к другому. Под конец нагревают только середину трубки. Иод собирается на холодных концах трубки, а в лодочке остается некоторое количество магния. На обоих концах лодочки осаждается MgJ_2 в виде чисто белого, кристаллизующегося в форме листочков возгона, который можно собрать после разрезания трубки.

III. Безводный MgJ_2 можно также получить путем разложения в высоком вакууме при 230° эфирата, полученного по методу II, описанному для случая получения $MgBr_2$. Этот метод, повидимому, не имеет никаких особых преимуществ.

Свойства. Гексагональные кристаллы в виде листочков. Т. пл. (в атмосфере водорода) 650°. *D* 4,43. Кристаллизуется по типу *C*6 (слоистая решетка). Чрезвычайно гигроскопичен.

Из водных растворов при обыкновенной температуре выкристаллизовывается октогидрат; выше 43° устойчивым является гексагидрат.

Литература. I. Linhard M., Stephan M., Z. phys. Chem., (A) **167**, 88 (1933).

II. и III. Biltz W., Hüttig G. F., Z. anorg. Chem., **119**, 115 (1921); Klemm W. B., Beyersdorfer K., Oryschkewitsch J., Z. anorg. Chem., **256**, 25 (1948).

ОКИСЬ МАГНИЯ

MgO

MgO обычно получают путем прокаливания легко разлагающихся соединений магния, например гидроокиси, нитрата, оксалата и других солей органических кислот, в частности, при прокаливании карбоната; при высокой температуре сульфат также переходит в окись.

Основной карбонат магния утрамбовывают в высоком фарфоровом тигле почти до половины его высоты. После этого тигель медленно нагревают в электрической тигельной печи и дают двуокиси углерода полностью улетучиться при 600° в течение примерно 1 часа. Затем еще горячий тигель быстро охлаждают в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

MgO получается в виде рыхлой белой массы, легко растворимой в разбавленной соляной кислоте.

Свойства. Мол. вес 40,32. Т. пл. 2642°; т. кип. 2800°. Кристаллизуется по типу *B*1. *D* 3,58.

Физические свойства, равно как и химическая реакционная способность, в значительной степени зависят от метода получения исходных материалов, температуры и продолжительности прокаливания.

Литература. Tiede E., частное сообщение. Gmelin, Handb. d. anorgan. Chemie, 8 Aufl., Bd. 27B (Magnesium), S. 12.

ГИДРООКИСЬ МАГНИЯ

$Mg(OH)_2$

Гидроокись магния образуется при осаждении солей магния щелочами, гидратации окиси магния и действии воды на амальгаму магния.

I. МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ

$$\underset{203,35}{MgCl_2 \cdot 6H_2O} + \underset{70,10}{2NH_4OH} = \underset{58,34}{Mg(OH)_2} + \underset{107,00}{2NH_4Cl} + \underset{108,12}{6H_2O}$$

Почти насыщенный при комнатной температуре раствор $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ постепенно осаждают, быстро перемешивая его при 70° с концентрированным раствором NH_3, взятым в большом избытке.

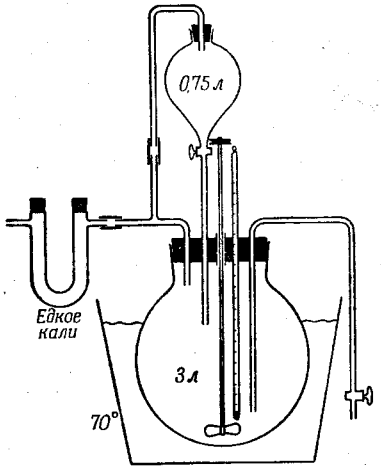


Рис. 223. Получение гидроокиси магния.

Поскольку $Mg(OH)_2$ весьма чувствительна к действию двуокиси углерода, применяемую дестиллированную воду необходимо предварительно хорошо прокипятить. Служащий для осаждения аммиак получают, пропуская газообразный аммиак, тщательно очищенный от двуокиси углерода действием едкого кали, в воду, не содержащую двуокиси углерода. Вследствие чувствительности $Mg(OH)_2$ к кремниевой кислоте работу можно проводить исключительно в посуде из иенского стекла.

После осаждения препарат сначала на 2 суток оставляют под маточным раствором, который при этом снова многократно нагревают до 70°. Затем осадок промывают водой, не содержащей двуокиси углерода, сначала с декантацией, а потом с центрифугированием в парафинированных никелевых стаканах. Осаждение и декантацию проводят в приборе, изображенном на рис. 223, конструкция которого понята без дальнейших пояснений. Препарат высушивают в вакууме сначала над твердым едким кали, а затем над фосфорным ангидридом.

Примеси в полученном таким путем препарате: $< 0{,}1\%$ Cl_2; $0{,}27\%$ CO_2; $< 0{,}01\%$ SiO_2; потеря при прокаливании до 1000° 31,36% (по теоретическому расчету 30,88%).

II. МАКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ

$$\underset{203,35}{MgCl_2 \cdot 6H_2O} + \underset{80,02}{2NaOH} = \underset{58,34}{Mg(OH)_2} + \underset{116,92}{2NaCl} + \underset{108,12}{6H_2O}$$

В широкогорлый платиновый сосуд вносят 1375 *г* KOH, 48,5 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 243 *мл* воды. Эту смесь нагревают в электрической печи до 210° и такую температуру поддерживают до тех пор (около 30 мин.), пока расплав не станет прозрачным. Затем на протяжении 18 час. расплав охлаждают до комнатной температуры. Затвердевший расплав растворяют в воде и отфильтровывают раствор через стеклянный фильтр. Оставшиеся на фильтре кристаллы многократно промывают дестиллированной водой и в течение 2 час. высушивают при 100°. Хорошо образованные кристаллы диаметром около 0,2 *мм* лишены двуокиси углерода и содержат приблизительно 0,15% калия.

Свойства. *D* 2,4. Кристаллизуется по типу *C* 6. В кислотах легко растворим. В вакууме при температуре выше 200° подвергается термическому разложению с образованием MgO.

Литература. I. Frieke R., Schnabel R., Beck K., Z. Elektrochem., **42**, 881 (1936); см. там же и дальнейшие методы получения, а также см. работы Fricke R. et al., Z. Elektrochem., **41**, 174 (1935); Z. anorg. Chem., **163**, 255 (1927).

II. de Schulten A., C. R., **101**, 72 (1885); Giauque W. F., Archibald R. C., J. Am Chem. Soc., **59**, 561 (1937).

СЕРНИСТЫЙ МАГНИЙ (СУЛЬФИД МАГНИЯ)

MgS

Синтезировать MgS из элементов нецелесообразно, так как реакция может протекать весьма бурно; лучше для этой цели нагревать металл в токе сероводорода. Очень чистый MgS образуется при действии сероуглерода на $MgSO_4$

при 900°. Если нежелательно применять в качестве исходного материала кислородсодержащее соединение, можно превратить в сульфид и двойную хлористоводородную соль аммония и магния в токе сероводорода.

I. $$\underset{24,32}{Mg} + \underset{34,09}{H_2S} = \underset{56,39}{MgS} + \underset{2,02}{H_2}$$

Над магниевыми опилками, находящимися в графитовой лодочке, или, что лучше, в лодочке из спекшейся окиси магния, пропускают ток сухого сероводорода (со скоростью 8 *мл/мин*). Реакция начинается при температуре 580°. После этого можно продолжать работу и при более низкой температуре и повышенной скорости газа (15 *мл/мин*). Не вступивший в реакцию магний отделяют нагреванием в высоком вакууме до 800°. Таким образом, получают продукт, содержащий 99,5% MgS. Он чисто белого цвета и бурно реагирует при комнатной температуре с водой.

II. $$\underset{361,17}{3MgSO_4} + \underset{304,60}{4CS_2} = \underset{169,17}{3MgS} + \underset{240,36}{4COS} + \underset{256,28}{4SO_2}$$

По методу Тиде и Рихтера, основанному на применении CS_2 и измененному Вартенбергом, MgS получают следующим образом. Около 20 *г* тонко измельченного $MgSO_4$ выпаривают с небольшим избытком серной кислоты. До того как вся серная кислота испарится, соль вносят в кварцевую трубку и нагревают сначала в течение 1 часа при 700° в токе чистого азота, затем в течение 10 час. при 750° в токе азота, насыщенного парами CS_2. Лишь по прошествии указанного времени в отходящих газах реакцией с раствором иода обнаруживается SO_2. Повышение температуры невозможно, так как при 800° уже начинает выделяться уголь. Выпадающий продукт имеет совершенно белый цвет и рыхлую структуру. Он отличается большой чистотой.

III. $$\underset{256,85}{NH_2Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O} + \underset{34,09}{H_2S} = \underset{56,39}{MgS} + \underset{72,94}{2HCl} + \underset{53,50}{NH_4Cl} + \underset{108,12}{6H_2O}$$

Применяя этот метод, предложенный Сарджем, необходимо, согласно указаниям Бэнкса и его сотрудников, при обработке аммониевого карналлита сероводородом поддерживать в течение около 1 часа температуру ниже точки плавления $MgCl_2$. Затем в течение $1^1/_2$ час. температуру постепенно повышают до 1000°. Продукт представляет собой порошок от белого до кремового цвета, очень чистый, если не считать присутствия следов хлорида.

Свойства. Белый порошок. Т. пл. $> 2000°$. *D* 2,86. Кристаллизуется по типу *B*1. С водой кристаллический MgS реагирует лишь слабо. В разбавленной соляной кислоте растворяется.

Литература. I. Nielsen K., Ann. Chim., (12) 2, 354 (1947).

II. Tiede E., Richter F., Ber. dtsch. chem. Ges., 55, 69 (1922); v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., 252, 136 (1934).

III. Sarge T. W., пат. США 2358661, 19.9. 1944; Banks E., Russo V. J., Ward R., J. Am. Chem. Soc., 72, 3173 (1950).

СЕЛЕНИСТЫЙ МАГНИЙ (СЕЛЕНИД МАГНИЯ) MgSe

MgSe получают совершенно аналогично синтезу BeSe:

$$\underset{24,32}{Mg} + \underset{78,96}{Se} = \underset{103,28}{MgSe}$$

Оптимальная температура реакции 750° (см. также синтез следующего препарата MgTe).

Свойства. Порошок светлосерого цвета, на воздухе быстро разлагается. Кристаллизуется по типу *B*1. *D* 4,21.

Литература. Tiede E., частное сообщение.

ТЕЛЛУРИСТЫЙ МАГНИЙ (ТЕЛЛУРИД МАГНИЯ) MgTe

$$\underset{24,32}{Mg} + \underset{127,61}{Te} = \underset{151,93}{MgTe}$$

Непосредственное соединение элементов при повышенной температуре протекает очень бурно. Оно может быть умерено путем проведения реакции небольшими порциями.

Для реакции пользуются продажным магнием, содержащим не менее 99,8% чистого металла, и теллуром, который в большинстве случаев должен быть очищен (содержит селен). Для этой цели дважды перекристаллизованный основной нитрат теллура очищают от азотной кислоты кипячением с серной кислотой, в кипящий раствор пропускают в течение нескольких часов газообразный хлористый водород и, наконец, после разбавления раствора осаждают теллур гидразином. Теллур, содержащий еще некоторое количество двуокиси теллура, перегоняют в высоком вакууме.

Прибор для синтеза MgTe состоит из открытой с обеих сторон трубки со шлифами, снабженной боковой насадкой, в которую можно вводить небольшую воронку, закрывающуюся стеклянной палочкой. Через воронку в расположенную под ней лодочку из корунда или, что лучше, из угля (вероятно, применима и окись

магния) насыпают в токе водорода небольшое количество смеси тонких магниевых опилок с теллуром в атомном соотношении 1:1,1 до 1:1,2. Для этого необходимо только извлечь стеклянную палочку. Затем лодочку отодвигают в сторону и содержащуюся в ней смесь доводят до начала реакции, обогревая небольшим пламенем горелки. Операцию повторяют до тех пор, пока не будет получено достаточное количество продукта. После этого на трубку надвигают небольшую электрическую печь, один конец трубки и боковой патрубок закрывают пришлифованными колпачками, а к другому концу присоединяют высоковакуумную установку. Препарат затем нагревают в течение длительного времени, непрерывно поддерживая высокий вакуум и температуру 600—700°. При этом излишек теллура в конце концов отгоняется. По окончании нагревания охлажденный препарат переносят в атмосфере хорошо очищенного азота в сосуд для хранения.

Свойства. Чисто белый порошок. На влажном воздухе разлагается с образованием H_2Te; кроме того, H_2Te окисляется с образованием теллура, покрывающего поверхность теллурида темным налетом. D 3,85. Кристаллизуется по типу $B4$ (тип вюрцита).

Литература. Klemm W., Wahl K., Z. anorg. Chem., 266, 289 (1951).

АЗОТИСТЫЙ МАГНИЙ (НИТРИД МАГНИЯ)

Mg_3N_2

$$3Mg + 2NH_3 = Mg_3N_2 + 3H_2$$
$$72{,}96 \quad 34{,}06 \quad 100{,}98 \quad 6{,}06$$

Тонкодисперсный магний можно при высокой температуре ввести в реакцию с азотом. Однако если азот не отличается достаточной чистотой, то нитрид будет содержать примесь окиси. Поэтому рекомендуется магний нагревать с сухим аммиаком.

Магниевые опилки в фарфоровой лодочке, или, что лучше, в лодочке из спекшейся магнезии вносят в фарфоровую трубку. Эта трубка соединена тройником с установкой для получения сухого NH_3 и источником газообразного азота. К фарфоровой трубке присоединяют U-образную трубку, наполненную равными количествами кусочков окиси кальция и едкого кали; выходящие газы пропускают через поглотительную систему, состоящую из двух конических колб с разбавленной серной кислотой. В первой колбе газоподводящая трубка не должна доходить до поверхности поглощающей жидкости.

После полного вытеснения воздуха из системы током NH_3, что устанавливается по прекращению выделения пузырьков из второй конической колбы, магний в течение 4 час. нагревают до 800—850°. Начало образования нитрида обнаруживается по раскаливанию магния и, далее, по началу выделения водорода. На протяжении главной реакции необходимо пропускать быстрый ток NH_3, чтобы поглощающая жидкость не втягивалась обратно. Ввиду того что готовый препарат всегда содержит NH_3, связанный силами адсорбции, целесообразно продолжить нагревание при той же температуре в течение 1,5 часа в токе азота. Из-за большой чувствительности препарата к влаге его следует переносить из одного сосуда в другой со всеми обычными мерами предосторожности.

Свойства. Рыхлый порошок цвета от зеленовато-желтого до желто-оранжевого. D 2,71. Кристаллизуется по типу $D5_3$ (тип «C-полуторных окислов»). Очень чувствителен к влаге; уже на воздухе Mg_3N_2 разлагается с образованием $Mg(OH)_2$ и NH_3.

Литература. Rieber J., диссертация, Hannover, 1930; v. Stackelberg M., Paulus R., Z. phys. Chem., (B) 22, 305 (1933); Grubitsch H., Anorganisch-präparative Chemie, Wien, 1950, S. 306.

ФОСФОРИСТЫЙ И МЫШЬЯКОВИСТЫЙ МАГНИЙ (ФОСФИД И АРСЕНИД МАГНИЯ)

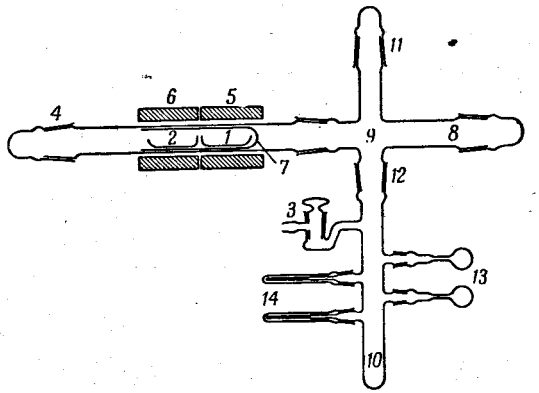
Mg_3P_2; Mg_3As_2

$$3Mg + 2P = Mg_3P_2; \quad 3Mg + 2As = Mg_3As_2$$
$$72{,}96 \quad 61{,}95 \quad 134{,}91 \quad 72{,}96 \quad 149{,}82 \quad 222{,}78$$

I. По Цинтлю и Гуземану, над нагретым порошкообразным магнием пропускают ток водорода, содержащего пары фосфора или мышьяка.

В приборе, изображенном на рис. 224, можно получать и обрабатывать названные выше препараты, не допуская соприкосновения их с воздухом. В прибор вводят две лодочки *1* и *2* из стекла супремакс. В лодочку *1* помещают 5 *г* очищенного красного фосфора или 12 *г* возогнанного мышьяка, в лодочку *2* —4 *г* магниевого порошка, снятого, например, стальной фрезой с металла наивысшей чистоты без доступа воздуха. После тщательного эвакуирования воздуха из прибора через кран *3* впускают чистый водород, а через шлиф *4* выпускают. Лодочки *1* и *2* нагревают раздельно двумя электрическими печами *5* и *6* сначала до 600°; образовавшееся в лодочке *2* соединение под конец нагревают еще в течение некоторого времени приблизительно до 700° для вытеснения избытка фосфора или мышьяка. Закрытый с одной стороны цилиндр *7* из стекла супремакс не допускает обратной диффузии паров этих веществ.

Таким путем получают соединения в мелкокристаллической форме; Mg_3P_2 окрашен в яркожелтый цвет, Mg_3As_2—в интенсивный буро-красный. Цилиндр *7* вместе с обеими лодочками передвигают палочкой, введенной через шлиф *4* в сторону, противоположную току водорода, по направлению к шлифу *8*; после этого лодочку *2* вытягивают налево к точке *9* и опрокидывают ее, в результате чего вещество ссыпается в нижнюю часть трубки *10*. Затем на шлиф *4* надевают пришлифованный колпачок и растирают вещество в порошок в нижней части трубки *10*, расширенной внизу в виде пестика стеклянной

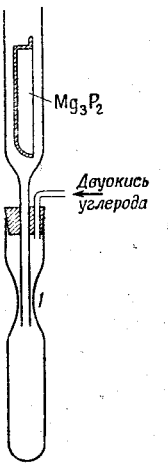


Р и с. 224. Получение фосфористого магния и мышьяковистого магния.

палочкой, которую вводят через шлиф *11*. После этого всю нижнюю часть прибора отнимают у шлифа *12* и в токе водорода закрывают этот шлиф колпачком. Вся нижняя часть прибора присоединена через кран *3* гибкой гофрированной томпаковой трубкой к насосу и источнику водорода; применение резиновых трубок для этой цели не рекомендуется, так как из них выделяется влага. Наконец, наклоняя нижнюю часть прибора, порошок пересыпают в тонкостенные шарики *13* и капиллярные трубочки *14* и запаивают в них. Пробы в шариках *13* служат для анализа; шарики взвешивают до присоединения и после их запаивания (вместе с муфтами шлифов). Полученные таким путем препараты очень чисты.

II. В несколько фарфоровых лодочек ($10\times15\times\times60$ *мм*; для металла лучше применять лодочки из глинозема или жженой магнезии) вносят по *4 г* тончайших опилок, снятых с магниевого бруска, и 6 *г* очищенного красного фосфора или 14 *г* возогнанного мышьяка. Обе лодочки вводят в сожигательную трубку, запаянную с одной стороны (до самого ее конца), причем лодочку с магнием вдвигают последней. Трубка длиной 500 *мм* должна быть точно подобранного диаметра. Ее закрывают резиновой пробкой с краном. При слабом нагревании трубки пламенем газовой горелки из нее откачивают воздух высоковакуумным насосом. Еще лучше вытянуть такую трубку на пламени паяльной горелки и запаять ее в высоком вакууме на расстоянии 350 *мм* от ее конца.

Металл нагревают до температуры слабокрасного каления, затем второй горелкой нагревают фосфор или мышьяк и перегоняют их пары над магнием. Соединение обоих элементов сопровождается яркой световой вспышкой. Чтобы во время нагревания магния и в течение самой реакции не произошла перегонка фосфора или мышьяка, среднюю часть реакционной трубки нагревают пламенем короткой горелки со многими отверстиями. Вследствие высокой температуры на холодной стороне резиновой пробки конденсируется лишь очень немного фосфора или мышьяка. Таким путем можно обеспечить также отсутствие в трубке повышенного давления.



Р и с. 225. Перенесение фосфористого магния в атмосфере двуокиси углерода.

Чтобы освободить готовый продукт от избытка фосфора или мышьяка, трубку передвигают таким образом, чтобы только обе лодочки подвергались в течение получаса нагреванию горелкой со многими отверстиями. Для случая с арсенидом удаление избытка неметалла иногда удается лишь после растирания продукта реакции в порошок. После охлаждения трубку наполняют сухой двуокисью углерода. Лодочку извлекают из трубки и чувствительное к влаге вещество переносят (рис. 225) в заранее подготовленную трубку для запаивания. После удаления воронки, служащей для наполнения ампул, трубку запаивают в точке *1*.

Свойства. Mg_3P_2—вещество яркожелтого цвета, Mg_3As_2—буро-красного. При обыкновенной температуре в совершенно сухом воздухе препараты устойчивы; на влажном воздухе они разлагаются—Mg_3P_2 быстрее, чем Mg_3As_2. Оба соединения кристаллизуются по типу $D5_3$ («*C*-полуторного окисла»). *D*: Mg_3P_2 2,055; Mg_3As_2 3,148.

Литература. I. Gautier H., C. R., 128, 1168 (1899); Zintl E., Husemann E., Z. phys. Chem., (B) 21, 138 (1933).

II. Weibke F., диссертация, T. H., Hannover 1930; Ehrlich P., неопубликованные опытные данные.

СИЛИЦИД МАГНИЯ

Mg_2Si

I. $2Mg + Si = Mg_2Si$
48,64 28,09 76,73

Хорошо приготовленную смесь 3 частей магниевых опилок с 1 частью порошкообразного кремния помещают в лодочку из жженой магнезии и нагревают в высоком вакууме. Реакция начинается при 450°; она продолжается только несколько минут и сопровождается сильным увеличением объема продукта. Полученный таким путем продукт содержит избыток свободного магния, но лишен кремния. Металл можно либо отогнать при более высокой температуре (700°), либо экстрагировать обработкой измельченного сплава иодистым этилом в присутствии абсолютного эфира или эфирного раствора бромбензола и кристаллика иода. После промывания эфиром силицид высушивают сначала при комнатной температуре, затем при 300°. Состав остающихся серо-синих блестящих кристаллов соответствует формуле Mg_2Si.

II. $SiO_2 + 4Mg = Mg_2Si + 2MgO$
60,09 97,28 76,73 80,64

Если для получения силанов необходимы значительные количества силицида, то его лучше всего получить по следующему методу.

Осажденную кремниевую кислоту, свободную от фосфора и серы и дающую (после нагревания с плавиковой кислотой) остаток, содержащий 0,3—0,5% щелочи (по весу обезвоженного препарата), обезвоживают путем нагревания в течение нескольких часов до светлокрасного каления. Хорошо растертую в порошок безводную кислоту тщательно смешивают с двойным количеством порошкообразного магния. 100 *г* этой смеси поджигают в железном тигле емкостью около 1000 *мл*, глубоко погруженном в большой сосуд с холодной водой. Реакция, сопровождающаяся ослепительно белым калением, быстро распространяется по всей массе. Непосредственно после наступления реакции тигель закрывают крышкой с прикрепленной к ней газопроводящей трубкой и пропускают через эту трубку сильный ток водорода. При этом некоторое количество магния у крышки тигля выгорает. После охлаждения продукт реакции в виде сплавленной лепешки можно вытряхнуть из тигельной крышки.

Еще один метод получения. III. Электролизом расплавленного силиката магния можно получить Mg_2Si высокой чистоты.

Свойства. Сравнительно твердые и очень хрупкие синие кристаллы. Кристаллизуется по типу *C1* (тип флюорита). *D* 1,94. Устойчивы к щелочам. Кислоты разлагают эти соединения с образованием силанов и водорода.

Литература. I. Gire G., C. R., **196**, 1405 (1933); Lebeau P., Bossuet P., ibid., **146**, 284 (1908); Wöhler L., Schliephake O., Z. anorg. Chem., **151**, 1 (1926).

II. Stock A., Somieski C., Ber., **49**, 115 (1916).

III. Andrieux J. L., Congr. Chim. Ind. Nancy, **18**, I, 124 (1938).

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАЛЬЦИЙ, СТРОНЦИЙ, БАРИЙ

Из всех возможных методов получения щелочноземельных металлов [электролиз в расплаве (I), алюминотермическая реакция (II) и разложение азида (III)] метод I (который один только и применяется в технике) можно использовать в лаборатории лишь в отдельных случаях. Сводку соответствующей литературы можно найти в подразделе «Кальций» (метод I). Метод II не дает хороших выходов кальция, однако с успехом применяется для стронция и бария. Метод III не дает чистого металла и, кроме того, в связи со взрывоопасностью может быть применен лишь для приготовления небольших проб. Для специальных целей некоторое значение может иметь значительная поверхность тонкодисперсного металла, полученного по этому способу. Пропись для получения кальция по этому методу аналогична прописям для стронция и бария.

КАЛЬЦИЙ

В большинстве случаев можно исходить из продажного металла и очищать его перегонкой.

ОЧИСТКА ПЕРЕГОНКОЙ

а) Перегонка кальция производится в железной трубке; металл перегоняют на отполированный в нижнем конце стальной, никелевый или медный пальцеобразный холодильник. Трубка присоединена фланцем к высоковакуумной установке. Еще лучше проводить перегонку в запаянной с одной стороны кварцевой или фарфоровой трубке со шлифом; в эту трубку вкладывают железный высокий трубчатый тигель, доходящий до холодной зоны и защищающий внутренние части от действия металла. Расположение частей и размеры показаны на рис. 226.

40 *г* сырого кальция помещают в тигель (толщина стенок 1 *мм*), изготовленный из электролитического железа, стали V2A или низкоуглеродистой стали. Этот тигель прокаливают

в токе влажного водорода для лучшего удаления фосфора и углерода. Вставной тигель должен быть отделен при помощи узкого фарфорового цилиндрика *3* от круглого дна основной трубки настолько, чтобы при больших изменениях температуры дно оказалось неповрежденным.

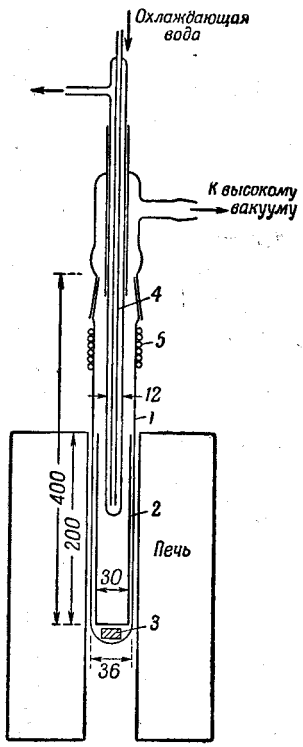


Рис. 226. Прибор для перегонки кальция с целью очистки.

1—кварцевая или керамическая трубка; *2*—трубчатый железный тигель; *3*—фарфоровое кольцо или кусок фарфора; *4*—пальцеобразный холодильник; *5*—свинцовый змеевик для водяного охлаждения. Размеры в миллиметрах.

Охлаждаемый водой тонкостенный пальцеобразный холодильник *4* центрирован в приборе наружной стеклянной трубкой длиной 10 *см*, соединенной с пришлифованным колпачком, и герметически уплотнен пицеином. Металлические части должны быть хорошо отполированы, чтобы на них не было налета окиси. Шлиф охлаждают при помощи свинцового змеевика *5*.

Всю установку лучше всего располагать вертикально. Правда, охлаждение шлифа в этом случае не столь удобно, как при трубке, наклоненной под углом 30° к горизонтальной линии, но зато при вертикальном положении пальцеобразный холодильник висит в направляющей трубке пришлифованного колпачка без напряжений.

До начала работы установка должна быть испытана на безукоризненную газонепроницаемость в высоком вакууме. Перегонку сначала проводят в вакууме 10^{-1}—10^{-2} *мм* рт. ст. Такой вакуум поддерживать трудно, поскольку в сыром кальции содержится значительное количество газов, выделяющихся при нагревании; поэтому в течение всего времени должен работать диффузионный насос, лучше всего присоединенный через охлаждающую ловушку, погруженную в жидкий воздух.

На первой фазе перегонки на пальцеобразном холодильнике при температуре 700° выделяются щелочные металлы, в первую очередь натрий, вместе с небольшим количеством кальция; магний нельзя отделить от кальция перегонкой. Установке дают немного остыть и заполняют ее очищенным аргоном (или сухой двуокисью углерода после полнейшего охлаждения); пальцеобразный холодильник заменяют другим, аналогичным, отделив его от пришлифованного колпачка. При открывании трубки щелочной металл иногда воспламеняется на воздухе.

Чтобы получить очень чистый металл, главную перегонку следует проводить в высоком вакууме ($\leqslant 10^{-3}$ *мм* рт. ст.) при возможно более низкой температуре; хвостовыми фракциями пренебрегают. При 850° слой кальция нарастает на пальцеобразном холодильнике в виде гроздей, образованных серебристо-белыми, лучистыми длинными кристаллами, которые при кратком пребывании на воздухе чуть тускнеют. При более высоких температурах получают фракции с большим содержанием хлора.

Свойства выделенного металла в значительной степени зависят от скорости перегонки. Если она проводится при температуре на 100—150° более высокой, чем указанная выше, то масса металла нарастает быстрее и получается более компактной. Влияние оказывает также и температура пальцеобразного холодильника. Чем сильнее охлаждение, тем более дисперсным получается выделившийся металл. При воздушном охлаждении он нарастает в виде ромбоэдров.

После заполнения совершенно охлажденного прибора аргоном или двуокисью углерода и его вскрытия металл отделяют от холодильника шпателем или, в случае необходимости, щипцами, соответствующей формы. Лучше всего это делать после погружения холодильника в цилиндр, наполненный двуокисью углерода, или под толуолом.

Перегонку рекомендуется повторить несколько раз. В этом случае получается кальций, содержащий 99,7—99,9% чистого металла с немногими сотыми процента примесей кислорода, азота, хлора, железа, кремния и магния.

б) По упрощенному методу получения металла (при менее высоких требованиях к его качеству) можно отказаться от применения пальцеобразного холодильника и от перерыва в процессе перегонки для отделения щелочных металлов.

20 *г* сырого кальция вносят в трубчатый тигель из низкоуглеродистой стали с трубкой внутреннего диаметра около 20 *мм* и длиной 150 *мм*. Точно выточенный снаружи тигель вставляют в открытую с обоих концов гладкую внутри железную трубку длиной около 400 *мм* так, чтобы величина зазора была лишь несколько десятых миллиметра. Для удобства работы к внешней трубке припаивают железную про-

волоку. Обе железные части перед опытом необходимо тщательно очистить механически и подвергнуть восстановлению влажным водородом.

Тигель и защитную трубку вводят в кварцевую трубку, наклоненную к горизонтали приблизительно на 30 °. При помощи пришлифованного колпачка эту трубку присоединяют к высоковакуумной установке. Перегонку проводят при описанных выше условиях. Железная защитная трубка, доходящая до высоты охлаждающего змеевика, имеет такой температурный градиент, что щелочные металлы выделяются в верхней части (при вскрытии трубки часто происходит воспламенение!), тогда как кальций конденсируется в виде подушечки несколько ниже того места, где трубка выходит за пределы печи. Недостаток всей установки заключается в том, что эта зона еще настолько горяча, что перегоняющийся кальций реагирует с железом и поэтому некоторое количество железа переходит в раствор.

После охлаждения кальций снимают со стенок долотом; это удается сделать легче всего после разрезания трубки. Если металл желательно иметь в компактном виде, то введенный в трубку тигель удаляют и на нижний конец защитной трубки надевают новый короткий тигель, диаметр которого больше диаметра этой трубки. В этом случае кальций можно расплавить в той же кварцевой трубке, передвинув печь, и он будет стекать вниз. При этом лучше всего проводить работу не в вакууме, а в атмосфере аргона при нормальном давлении; в противном случае довольно большие количества металла испаряются.

ПЕРЕПЛАВКА

Если потребуется компактный кальций, его необходимо переплавить. Для этого 20—25 *г* отогнанного чистого кальция утрамбовывают железным пестиком в атмосфере аргона или двуокиси углерода в тигле (23×75×1 *мм*), изготовленном из электролитического железа или из малоуглеродистой стали, прокаленной в атмосфере влажного водорода, вводят возможно глубже в этот тигель точно подобранный к нему второй тигель, приваривают внутренний тигель на высоте внешнего края, нижнюю же часть охлаждают водой. После непродолжительного нагревания в течение приблизительно 15 мин. до 900° кальций сплавляется. После охлаждения тигель разрезают; кальций легко отстает от стенки в форме компактного цилиндра. Зейгерования не наблюдается. Правда, слои у краев будут содержать несколько сотых процента железа, захваченного из материала тигля; они должны быть удалены путем стачивания цилиндра.

Свойства. Ат. вес 40,08. Серебристо-белый металл. Т. пл. 850°; т. кип. 1439°. D 1,55. Примеси нитрида и другие загрязнения очень сильно снижают температуру плавления.

Кальций мягок, как свинец. При 300° гранецентрированная кубическая решетка α-кальция переходит в решетку более низкой симметрии (β-кальций); при 450° она переходит в решетку γ-кальция наиплотнейшей гексагональной упаковки. Чем чище металл, тем медленнее он покрывается на воздухе налетом. С водой кальций при обыкновенной температуре реагирует медленно, при нагревании быстрее; с разбавленными кислотами реагирует бурно.

Литература. Общие данные. Funk H., Die Darstellung der Metalle im Laboratorium, Stuttgart, 1938, S. 29; Grubitsch H., Anorganisch-präparative Chemie, Wien, 1950, S. 396; Chaudron G., van Arkel A. E., Reine Metalle, Berlin, 1939, S. 126.

I. Электролиз. Ruff O., Plato W., Ber. dtsch. chem. Ges., **35**, 3612 (1902); Muthmann W., Hofer H., Weiss L., Liebigs Ann., **320**, 231 (1902); Neumann B., Bergve E., Z. Elektrochem., **20**, 187 (1914); Trautz M., Z. Elektrochem., **21**, 130 (1915).

Очистительная перегонка. а) Dafert F. W., Miklauz R., Monatsh. Chem., **34**, 1685 (1913); Biltz W., Hüttig G. F., Z. anorg. Chem., **114**, 242 (1920); Biltz W., Wagner W., ibid., **134**, 1 (1924); Danner P. S., J. Am. Chem. Soc., **46**, 2382 (1924); v. Antropoff A., Germann E., Z. phys. Chem., **137**, 209 (1928); Remy-Genneté P., Ann. chim., (10) **19**, 263 (1933); Johnson W. C. et al., J. Am. Chem. Soc., **61**, 318 (1939); Ehrlich P., неопубликованные опытные данные б) Prof. Dr. Fischer W., частное сообщение, Hannover.

Переплавка. Ruff O., Hartmann H., Z. anorg. Chem., **121**, 167 (1922); Biltz W., Wagner W., ibid., **134**, 1 (1924).

СТРОНЦИЙ

Стронций можно получать электролизом расплава (см. литературу, приведенную для метода I получения кальция), затем по методу алюминотермической реакции (II) и по методу разложения азида (III). Стронций, полученный алюминотермическим методом, или продажный металл очищают перегонкой в высоком вакууме.

II. $$\underset{310,89}{3SrO} + \underset{53,94}{2Al} = \underset{262,89}{3Sr} + \underset{101,94}{Al_2O_3}$$

Реакция эндотермическая. Течение реакции до конца обусловлено тем, что щелочноземельные металлы, как более легко летучие компоненты процесса, испаряются и равновесие, вследствие работы в высоком вакууме, непрерывно нарушается.

В установку, описанную при изложении метода перегонки кальция, вносят хорошо приго-

товленную смесь 60 *г* свежепрокаленной при 1100° SrO и 14 *г* чистых алюминиевых зерен (брать бо́льшие количества нецелесообразно, так как вследствие бурного течения реакции слишком много продукта будет распыляться бесполезно). Смесь после подогревания в течение часа в высоком вакууме 10^{-2} *мм* рт. ст. прокаливают 4 часа при температуре 1010—1030°. Особенное внимание следует уделять быстроте измельчения и смешения исходных веществ, чтобы окись содержала как можно меньше гидроокиси и карбоната. Тем не менее при нагревании в области температур 500—800° иногда наблюдается значительное ухудшение вакуума.

Выход достигает приблизительно 20—30 *г* металла 98%-ной чистоты. Стронций быстро взаимодействует с влагой воздуха. Поэтому все операции (например, открывание установки, перенесение препарата и т. д.) следует выполнять в атмосфере сухой двуокиси углерода или, что лучше, очищенного аргона.

При очистке продажного стронция перегонкой применяется прибор, описанный при изложении метода перегонки кальция. 40 *г* сырого стронция перегоняют при 1030° в течение около 4 час. При повторной перегонке получается металл 99,9%-ной чистоты.

III. $Sr(N_3)_2 = Sr + 3N_2$
171,68 87,63 84,06

Этот метод соответствует методу III, применяемому при получении бария, и позволяет получить тонкодисперсный черный металлический порошок со значительной (>10%) примесью нитрида; этот порошок на воздухе тотчас же воспламеняется.

Свойства. Серебристо-белый металл, более мягкий, чем кальций. Т. пл. 757°, т. кип. 1364°. *D* 2,6. Кристаллизуется по типу *A*1.

На воздухе покрывается желто-бурой побежалостью и затем белым слоем окиси. В тонкодиспергированном виде он способен к самопроизвольному воспламенению на воздухе.

Литература. II. Алюминотермическая реакция. Guntz A. et al., Ann. chim. phys., (8) 10, 437 (1907); C. R., 143, 399 (1906); 151, 813 (1910); Bull. Soc. chim. France, (4) 35, 712 (1924); общие сведения см. также в литературе, указанной для кальция (стр. 435).

БАРИЙ

Барий получают при помощи тех же методов, как кальций и стронций. Чтобы получить чистый металл, необходимо подвергнуть его многократной перегонке в вакууме.

II. $3BaO + 2Al = 3Ba + Al_2O_3$
460,08 53,94 412,08 101,94

Этот метод получения металла соответствует описанному для стронция (метод II) со следующими изменениями: 72 *г* BaO (которая не должна содержать даже незначительной примеси перекиси) нагревают в течение часа с 11 *г* алюминия в виде зерен до 1100° и затем выдерживают 5 час. при этой температуре в высоком вакууме (10^{-2} *мм* рт. ст.). Выход <20 *г* металла 97—98%-ной чистоты. Продажная BaO в большинстве случаев содержит немного стронция, который накопляется в перегнанном металле. Из трех щелочноземельных металлов барий отличается наибольшей реакционной способностью. При вскрытии установки и перенесении металла из одного сосуда в другой необходимо соблюдать величайшую осторожность, так как металл получается в виде не очень крупных кристаллов и под влиянием следов влаги может легко воспламениться, особенно при его отделении от пальцеобразного холодильника. Лучше всего проводить эти работы под жидким толуолом.

При очистке бария путем перегонки также следует руководствоваться указаниями, данными для кальция; перегонка 40 *г* сырого бария заканчивается при 1050° через 4 часа. После трехкратной перегонки металл имеет 99,6%-ную чистоту.

III. $Ba(N_3)_2 = Ba + 3N_2$
221,41 137,36 84,06

Небольшие количества стронция и бария можно получать путем разложения в вакууме соответствующих азидов. Металлы получаются в виде тонкодисперсных весьма реакционноспособных черных порошков; эти порошки, например, тотчас же можно применить для дальнейших реакций, не извлекая из установки, в которой они были получены. Выделение металла, т. е. извлечение его из этой установки, почти невозможно, так как на воздухе он тотчас же воспламеняется. Недостатком является и то обстоятельство, что металлы в результате побочной реакции типа $Ba + 2Ba(N_3)_2 = Ba_3N_2 + 5N_2$ содержат примесь нитрида (>10%); при быстром разложении можно ограничить содержание нитрида небольшими пределами.

Установка для разложения состоит из перегонной колбы (емкость 250 *мл*), связанной с манометром и вакуумным насосом. Для предотвращения чрезмерного распыления металла

при его разложении в отводную трубку кладут небольшое количество стеклянной ваты.

В колбу вносят 10 *г* азида и запаивают ее сверху. После эвакуирования газа колбу нагревают в одном месте небольшим пламенем. В результате реакции, сопровождающейся иногда взрывами и появлением пламени, колба покрывается внутри черным налетом металла.

Разложение $Ba(N_3)_2$ начинается при 160°, $Sr(N_3)_2$—при 140°. Раз начавшись, разложение может закончиться и при более низкой температуре (для бария при 120°, для стронция при 110°).

Свойства. Серебристо-белый металл. Т. пл. 710°; т. кип. 1537°. *D* 3,76. Кристаллизуется по типу *A*2. На воздухе барий быстро приобретает серый цвет и покрывается черным налетом. Он воспламеняется очень легко; с водой реагирует довольно энергично.

Литература. III. Разложение азида. Tiede E., Ber. dtsch. chem. Ges., **40**, 1742 (1916); Remy-Grenneté P., Ann. Chim., (10) **19**, 263 (1933); общие сведения см. также в литературе, указанной для кальция и стронция (стр. 435 и 436).

ГИДРИДЫ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ

CaH_2, SrH_2, BaH_2

Ca [или Sr,	Ba] +	H_2 =	CaH_2 [или	SrH_2,	BaH_2]
40,08	87,63 137,36	*22,4 л*	42,10	89,65	139,38

Металл, перегнанный несколько раз в вакууме, предварительно очищают в атмосфере аргона при помощи вращающейся фрезы от покрывающей его пленки окиси. После очистки поверхности до блеска металл вводят без доступа воздуха в установку для гидрирования, описанную при изложении метода получения гидридов щелочных металлов (стр. 455). Гидрирование производят тщательно очищенным и высушенным электролитическим водородом. При этом металл помещают в лодочку из чистого электролитического железа и вводят в кварцевую трубку, к которой присоединен манометр. Эта трубка защищена от разъедания в месте нагрева, введенной в нее тонкостенной трубкой из электролитического железа.

Как правило, образование гидридов кальция и стронция начинается при температурах в интервале 400—500°, а гидридов бария при 200—300°. Температуру затем повышают до 1000°. После окончания поглощения водорода трубку медленно охлаждают. Гидрид применяют после этого для дальнейших работ в условиях исключения доступа воздуха и влаги.

Таким путем получают мелкокристаллические препараты с белым блеском, напоминающим блеск минерала змеевика. Эти препараты еще сохраняют волокнистую структуру исходных металлов.

Путем длительной перегонки удается получить гидриды в виде макроскопических бесцветных блестящих кристаллов величиной до 1 *мм* (при нагревании полученного соединения в токе водорода выше 1000° происходит диссоциация, металл испаряется и компоненты снова соединяются на более холодных местах трубки с образованием гидрида). При этом в лодочке всегда будет содержаться остаток (окись или карбид), из чего можно заключить, что при гидрировании без перегонки трудно получить чистые препараты.

Анализ. Извлеченные из установки без доступа воздуха и влаги пробы гидридов разлагают в вакууме водой, не содержащей воздуха; водород, образующийся при этом, высушивают путем глубокого охлаждения и действием фосфорного ангидрида и затем перекачивают насосом Тёплера в бюретку, в которой и определяют его объем.

Свойства. Бесцветные блестящие ромбические кристаллы, стойкость которых понижается от CaH_2 к BaH_2. С водой гидриды бурно реагируют с выделением водорода. Теплоты образования гидридов из элементов очень высоки. *D*: CaH_2 1,90; SrH_2 3,27; BaH_2 4,15.

Литература. Zintl E., Harder A., Z. Elektrochem., **41**, 33 (1935); с упрощенными экспериментальными установками [Hurd C. B., Walker K. E., J. Am. Chem. Soc., **53**, 1681 (1931); Remy-Grenneté P., Ann. Chim. (10) **19**, 263, 353 (1933); Johnson W. C., Stubbs M. F., Sidwell A. E., Pechukas A., J. Am. Chem. Soc., **61**, 318 (1939)] получают менее чистые вещества (~90%-ные).

ГАЛОГЕНИДЫ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ

Безводные галогениды кальция, стронция и бария можно получить теми же методами, которые были описаны для получения галогенидов бериллия и магния.

ОКИСЬ КАЛЬЦИЯ

CaO

I. $$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
$$100{,}09 \quad 56{,}08 \quad 44{,}01$$

Окись кальция получают прокаливанием карбоната или оксалата кальция при температуре около 800°.

ОЧИСТКА КАЛЬЦИЕВЫХ СОЛЕЙ

По Тиде и Римеру, CaO наивысшей чистоты, например типа, требующегося для изготовления фосфóров, получают следующим образом.

Каррарский мрамор растворяют в чистейшей азотной кислоте. После полного вытеснения двуокиси углерода кипячением горячий раствор

обрабатывают известковым молоком для осаждения следов посторонних металлических солей (главным образом солей меди, железа и магния). В фильтрат, нагретый почти до кипения, пропускают двуокись углерода. При этом образуется бикарбонат в количестве, соответствующем добавленному количеству $Ca(OH)_2$. При разложении бикарбоната кипячением раствора до нейтральной реакции выпадает карбонат вместе с захваченными следами железа. Из отфильтрованного раствора $Ca(NO_3)_2$ осаждают на холоду карбонат кальция концентрированным раствором чистого $(NH_4)_2CO_3$ к которому еще добавляют концентрированный раствор аммиака в количестве $^1/_3$ по объему. Осадок хорошо промывают, высушивают и переводят прокаливанием в кварцевом тигле в электрической печи в окись. Приготовление за один раз более 2—3 *г* нецелесообразно.

Другие методы получения. II. С другим методом очистки, содержащим еще большее число операций и приводящим к исключительно чистым препаратам $CaCO_3$ и CaO (которые требуются, например, для изготовления светящихся препаратов), можно ознакомиться в диссертации Римера.

III. Согласно Ричардсу и Хёнигшмиду, очень чистый препарат $CaCO_3$ можно получить следующим путем. Из слабо подкисленного азотной кислотой раствора нитрата осаждают $Fe(OH)_3$ и большую часть $Mg(OH)_2$ обработкой чистым известковым молоком, взятым в небольшом избытке. Путем многократной перекристаллизации нитрата удаляют примеси солей бария, стронция и магния. Углекислый аммоний, применяемый для осаждения кальция в виде карбоната, очищают перегонкой с водой. Подробности см. в оригинальных работах.

Свойства. Кристаллизуется по типу *B*1. *D* 3,35. Т. пл. 2572°; т. кип. 2850°. С водой образует гидроокись.

Литература. I. Tiede E., частное сообщение, 1949.
II. Riemer F., диссертация, Berlin, 1920.
III. Richards T. W., Hönigschmid O., J. Am. Chem. Soc., 32, 1577 (1910); Archibald E. H., The preparation of pure inorganic substances, New York, 1932, p. 71.

ОКИСЬ СТРОНЦИЯ

SrO

I. Окись стронция можно получить многочасовым нагреванием чистого $SrCO_3$ в токе водорода при 1300°, обезвоживанием и полуторачасовым прокаливанием $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ при 1100°, а также обезвоживанием $Sr(OH)_2$ при температуре выше 850°. При тщательной работе следует, как и в случае с BaO, пользоваться для прокаливания посудой из спекшегося глинозема или никеля и нагревание производить в токе азота или водорода, не содержащего кислорода и двуокиси углерода.

ОЧИСТКА СОЛЕЙ СТРОНЦИЯ

II. SrO наивысшей чистоты получают из нитрата, который готовят следующим образом. 1 *кг* $SrCO_3$ обрабатывают в пятилитровой колбе 500 *мл* дестиллированной воды; суспензию медленно растворяют в 830—840 *мл* концентрированной азотной кислоты. Для осаждения большей части бария к раствору приливают 7 *мл* концентрированной серной кислоты, после чего доводят его до кипения. В горячий раствор ($pH \approx 6$) пропускают в течение 30 мин. сероводород, очищенный предварительно баритовой водой. После отстаивания осадка раствор фильтруют. Чтобы при фильтровании избежать загрязнения пылью, раствор отсасывают через стеклянную пористую пластинку в колбу, в которой создают вакуум.

Фильтрат обрабатывают 45 *мл* насыщенного раствора оксалата аммония, чтобы затем, после добавления аммиака до pH 7, выпал кальций. Смесь нагревают до кипения, в горячем состоянии обрабатывают снова сероводородом, оставляют стоять в течение ночи и утром отфильтровывают. Добавлением азотной кислоты устанавливают pH 3, после чего для окисления железа и марганца добавляют 2—3 *мл* брома. Избыток брома удаляют кипячением. После подщелачивания аммиаком до pH 8 через раствор пропускают в течение короткого времени сероводород и через несколько часов фильтруют. Фильтрат снова подкисляют азотной кислотой (pH 3), доводят его до кипения и снова фильтруют. Получающийся раствор $Sr(NO_3)_2$ в достаточной степени очищен от примеси тяжелых металлов.

III. Освобождение от последних следов кальция и магния можно осуществить осаждением стронция в виде $SrSO_4$. Однако в большинстве случаев достаточно многократной перекристаллизации (3—4 раза) нитрата стронция в платиновой или кварцевой посуде. При пропускании чистейших аммиака и двуокиси углерода из раствора 200 *г* $Sr(NO)_1 \cdot 4H_2O$ в 1 *л* воды выпадает $SrCO_3$. После 8—10-кратного промывания водой с декантацией, фильтрования и предварительного подсушивания соль прокаливают в электрической печи. При этом образуется окись стронция.

Свойства. Мол. вес 103,63. Белый порошок. Т. пл. 2430°. *D* 5,02. Кристаллизуется по типу *B*1.

На влажном воздухе и при взаимодействии с водой переходит в $Sr(OH)_2$.

Литература. I. Guntz A., Benoit F., Bull. Soc. chim. France, (4) 35, 712 (1924); Hüttig G. F., Arbes A., Z. anorg. Chem., 192, 225 (1930).
II. Smith A. L., Rosenstein R. D., Ward R., J. Am. Chem. Soc., 69, 1725 (1947).
III. Richards T. W., Proc. Am. Acad. Sci., 30, 376 (1894); Archibald E. N., The preparation of pure inorganic substances, New York, 1932, p. 75.

ОКИСЬ БАРИЯ

BaO

I. Поскольку карбонат бария разлагается термически лишь при температуре около 1300° окись бария лучше получать нагреванием нитрата (нитрат плавится и разлагается со вспениванием), иодата или перекиси. Конечная температура должна быть выше 800°; обыкновенно нитрат нагревают на воздухе при 1100°; в противном случае получается препарат, содержащий перекись.

Чистую BaO получают осторожным обезвоживанием многократно перекристаллизованной $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, после чего продукт нагревают при 800° в течение 2 час. в токе сухого азота или водорода, не содержащего двуокиси углерода и кислорода. Поскольку при нагревании до 700° неизбежно плавление $Ba(OH)_2$, рекомендуется пользоваться посудой из спекшегося глинозема или чистого никеля, так как платина, сталь V2A, кварц, фарфор и т. п. разъедаются $Ba(OH)_2$.

ОЧИСТКА БАРИЕВЫХ СОЛЕЙ

II. Удаление примесей, осаждаемых в виде сульфидов, можно производить в соответствии с методом II, описанным при изложении синтеза SrO. Для дальнейшей очистки от следов остальных примесей, например от стронция, кальция, магния и т. д., перекристаллизация октогидрата гидроокиси бария не столь удобна, так как таким путем удается, правда, хорошо отделить кальций, но не стронций. По данным Ричардса, нитрат является весьма подходящим соединением для очистки солей бария от следов стронция, кальция, магния, калия и натрия.

Чистейший продажный нитрат бария перекристаллизовывают восемь раз из чистейшей воды в платиновой посуде. При отсутствии платины можно работать и в посуде из кварцевого стекла. Отделение маточного раствора производят центрифугированием в платиновой воронке. Этот метод в десять раз эффективнее, чем простое отсасывание. В начале и в конце серии процессов кристаллизации раствор нитрата отфильтровывают на тонкопористом стеклянном тигле с фильтрующим дном. Во время операций фильтрования должны быть соблюдены все меры предосторожности, предотвращающие доступ пыли и вредных паров. Проще всего не пользоваться предназначенным для этой цели лабораторным помещением для других работ.

Для получения $BaCO_3$, являющегося исходным веществом для синтеза различных солей бария, раствор чистого нитрата бария осаждают при нагревании действием $(NH_4)_2CO_3$. Этот реактив предварительно очищают перегонкой его водного раствора через платиновый холодильник и собирают дестиллят в платиновый сосуд. $BaCO_3$ отделяют от маточного раствора при помощи платиновой центрифуги.

Свойства. Мол. вес 153,36. Белый порошок. Т. пл. 1923°. D 5,98. Кристаллизуется по типу $B1$.

При действии влажного воздуха переходит в гидроокись; на воздухе, содержащем двуокись углерода, образуется карбонат.

Литература. I. Hüttig G. F., Arbes A., Z. anorg. Chem., 196, 403 (1931).

II. Hönigschmid O., Sachtleben R., Z. anorg. Chem., 178, 1 (1929); Archibald E. H., The preparation of pure inorganic substances, New York, 1932, p. 77.

ГИДРООКИСЬ КАЛЬЦИЯ

$Ca(OH)_2$

Гидроокись кальция получают присоединением воды к CaO (при условии, что эта окись не была предварительно прокалена при слишком высокой температуре) или же обработкой водных растворов солей кальция растворами щелочей:

$$\underset{236,18}{Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O} + \underset{112,22}{2KOH} = \underset{74,10}{Ca(OH)_2} + \underset{202,22}{2KNO_3} + \underset{72,08}{4H_2O}.$$

I. 46 *г* $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в 500 *мл* прокипяченной воды и к раствору при 0° прилив ают небольшими порциями при встряхивании 500 *мл* нормального раствора едкого кали («чистого для анализа», не содержащего CO_2). После этого раствор несколько раз декантируют без доступа двуокиси углерода из воздуха; всего на промывание осадка расходуется 12 *л* воды. Затем осадок отфильтровывают, промывают и высушивают в вакууме в течение 20 час. над серной кислотой (D 1,355). После этого препарат по составу соответствует его химической формуле.

II. Кристаллическую $Ca(OH)_2$ можно получить по диффузионному методу. В закрывающийся сосуд ставят два стакана по 50 *мл*. В одном из них содержится раствор 30 *г* перекристаллизованного $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ в 50 *мл* воды, в другом—раствор 12 *г* NaOH в 50 *мл* воды с небольшой примесью $Ba(OH)_2$ для осаждения карбоната. Затем в сосуд наливают воду так, чтобы уровень ее был на 2 *см* выше краев стаканов. Через 4 недели собирают кристаллы длиной приблизительно по сантиметру. Их быстро промывают в фильтровальном тигле водой, разбавленной соляной кислотой, снова водой, спиртом и эфиром и быстро высушивают при 110°.

III. Небольшие кристаллы образуются в течение нескольких часов при приливании 20 *мл* 20%-ного раствора едкого кали к насыщенному при 10° раствору $Ca(OH)_2$.

Свойства. Гексагональные кристаллы, разлагающиеся до плавления. При давлении водяного пара 10 *мм* рт. ст. т. разл. 380°. В воде Ca(OH) растворяется довольно трудно. D 2,08.

Литература. I. Hüttig G. F., Arbes A., Z. anorg. Chem., **191**, 161 (1930).
II. Johnston J., Grove C., J. Am. Chem. Soc., **53**, 3976 (1931).
III. Nogareda C., An. Soc. esp. Fis. Quim., **29**, 556 (1931).

ГИДРООКИСЬ СТРОНЦИЯ

$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ или $SrO \cdot 9H_2O$

При увлажнении SrO вычисленным количеством воды образуется при энергичном выделении тепла $Sr(OH)_2$ в виде белого порошка; при дальнейшей добавке воды образуется моно-, гепта- или октогидрат. Вследствие трудной растворимости октогидрат можно получить из любой растворимой соли стронция осаждением ее сильным основанием:

$$\underset{283,73}{Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O} + \underset{112,22}{2KOH} + \underset{72,08}{4H_2O} = \underset{265,81}{Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O} + \underset{202,22}{2KNO_3}$$

20 *г* $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в 40 *мл* дестиллированной воды без доступа двуокиси углерода при 0° и к раствору приливают по каплям эквивалентное количество KOH, растворенного в 100 *мл* воды. Осадок промывают 1,5 *л* воды, после чего он не содержит уже ионов K^+ и NO_3^-.

Свойства. Призматические тетрагональные кристаллы. Первый моль кристаллизационной воды, повидимому, выделяется легче, чем остальные. Согласно кривой обезвоживания при давлении пара воды 10 *мм* рт. ст., гидроокись $Sr(OH)_2$, плавящаяся при 375°, устойчива в пределах температур 100—450°.

Литература. Hüttig G. F., Arbes A., Z. anorg. Chem., **192**, 225 (1930).

ПЕРЕКИСИ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ

CaO_2, SrO_2, BaO_2,

$\longrightarrow$ $CaO_2 \cdot 8H_2O$, $SrO_2 \cdot 8H_2O$, $BaO_2 \cdot 8H_2O$

CaO_2. Как и соответствующее соединение магния, CaO_2 в противоположность SrO_2 и BaO_2 нельзя получить непосредственной реакцией кислорода с CaO или с кальцием; ее можно получить только нагреванием $CaO_2 \cdot 8H_2O$ выше 130°. В почти безводном состоянии ($CaO_2 \cdot 0{,}38H_2O$) перекись кальция можно получить также и непосредственным осаждением из водного раствора, если, например, обработать раствор 11 *г* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ в 50 *мл* 3%-ной H_2O_2 7 *мл* 25%-ного раствора аммиака, растворенного при температуре выше 60° в 100 *мл* воды или при 20°—в 30 *мл* воды.

SrO_2. Это соединение также получают обыкновенно путем многочасового обезвоживания октогидрата при 300° с очень небольшим содержанием воды (0,68 моля H_2O); его можно получить также путем осаждения при 55° раствора 5 *г* $Sr(NO_3)_2$ в 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 7 *мл* 25%-ного раствора аммиака.

Очень чистую SrO_2 можно получить при давлении кислорода (200—250 *atm*) и температуре 350—400° из SrO, если исходное вещество не содержит гидроокиси или карбоната и кислород тщательно высушен.

BaO_2. Это соединение получают осторожным обезвоживанием октогидрата сначала в эксикаторе при уменьшенном давлении, а затем в нагреваемом эксикаторе («Trockenpistole») над фосфорным ангидридом при 100°.

По данным Бернала и его сотрудников, получение 100%-ной BaO_2 (или SrO_2) возможно лишь путем месячного высушивания в атмосфере кислорода при комнатной температуре.

Высококачественную BaO_2 можно получить также нагреванием рыхлой BaO в тщательно высушенном токе кислорода, лишенного двуокиси углерода при 500°.

Свойства. Мол. вес CaO_2 72,08; SrO_2 119,63; BaO_2 169,36. Из трех перекисей (все белого цвета) наиболее устойчивой и наиболее растворимой в воде является BaO_2. Под водой при комнатной температуре постепенно образуются октогидраты. При действии кислот перекиси разлагаются с выделением перекиси водорода. Кристаллы SrO_2 и BaO_2 имеют тетрагональную гранецентрированную решетку. Изотипны с CaC_2.

Литература. CaO_2. de Forcrand R., C. R., **130**, 1250, 1308, 1388 (1900); Riesenfeld E. H., Nottenbohm W., Z. anorg. Chem., 89, 408 (1914).
SrO_2. Riesenfeld E. H., Nottenbohm W., Z. anorg. Chem., 89, 408 (1914); Holtermann C., Lafitte P., C. R., 208, 517 (1939).
BaO_2. Askenasy P., Rose R., Z. anorg. Chem., 189, 1 (1930); Bernal J. D., Дятлова Е., Казарновский И., Рейхштейн С., Ward A. G., Z. Kristallogr., 92, 344 (1935); Engler C., Becker W., Ber. Heidelberger Akad., № 15, 5 (1909—1910).

ОКТОГИДРАТЫ

Гидраты перекисей образуются при обработке щелочных растворов солей щелочноземельных металлов перекисью водорода. Чтобы помешать образованию дигидратов или безводных солей, следует соблюдать, например для солей кальция, следующие условия. 11 *г* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 5 *мл* воды и обрабатывают 50 *мл* 3%-ной H_2O_2. К этому раствору добавляют 7 *мл* 25%-ного раствора аммиака в 100 *мл* воды.

Таким же образом поступают и при получении $SrO_2 \cdot 8H_2O$.

$BaO_2 \cdot 8H_2O$ образуется при комнатной температуре только в сильнощелочных растворах в отсутствие избытка H_2O_2; так, например, 100 *мл* насыщенного при 14° раствора $Ba(OH)_2$ обрабатывают для этой цели 5 *мл* 3%-ного раствора H_2O_2.

Свойства. Мол. вес $CaO_2 \cdot 8H_2O$ 216,20; $SrO_2 \cdot 8H_2O$ 263,75; $BaO_2 \cdot 8H_2O$ 313,48.

Белые блестящие кристаллы; все три соединения изоморфны. На воздухе становятся непрозрачными; при этом в результате действия двуокиси углерода медленно образуются карбонаты. В воде подвергаются гидролизу, в абсолютном спирте теряют кристаллизационную воду.

Литература. Riesenfeld E. H., Nottebohm W., Z. anorg. Chem., **89**, 405 (1914); Nogareda C., An. Soc. esp. Fis. Quim., **28**, 475 (1930).

СУЛЬФИДЫ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ

CaS, SrS, BaS

$CaCO_3$	[или	$SrCO_3$,	$BaCO_3$]	+	H_2S	=	
100,09		147,64	197,37		34,09		
= CaS	[или	SrS,	BaS]	+	H_2O	+	CO_2
72,15		119,79	169,43		18,02		44,01

Сульфиды щелочноземельных металлов можно получать очень легко в небольших количествах (3—5 *г*) путем примерно двухчасового нагревания карбонатов («чистых для анализа») при 900° в достаточно сильном токе газовой смеси, состоящей из приблизительно равных количеств сероводорода и водорода. После прекращения выделения воды пропускают один водород еще в течение около получаса для разложения полисульфидов; затем продукт реакции охлаждают в токе водорода.

Другой метод получения. Более значительные количества сульфидов, правда меньшей чистоты, можно получить также путем нагревания карбонатов в тигле с избытком элементарной серы. Существенное значение имеет то, чтобы тигель был хорошо закрыт. Целесообразным является применение автоклава. Таким путем получают, в частности, светящиеся препараты, которые в основном состоят из сульфидов щелочноземельных металлов.

Свойства. Белый порошок (BaS часто слабо окрашен в сероватый цвет). Т. пл. $> 2000°$. *D*: CaS 2,59; SrS 3,65; BaS 4,36. Кристаллизуются по типу *B*1.

Окисляются в сухом воздухе; во влажном воздухе, а еще скорее в кислотах разлагаются с выделением сероводорода.

Литература. Sabatier P., C. R., 88, 651 (1879); Ann. Chim. Phys. (5), 22, 6 (1881); Tiede E., частное сообщение; v. Wartenberg H., Z. anorg. Chem., 252, 136 (1943); Guntz A., Benoit F., Bull. Soc. Chim. France, (4) 35 712 (1924).

СЕЛЕНИДЫ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ

CaSe, SrSe, BaSe

I.

$CaSeO_4$	[или	$SrSeO_4$,	$BaSeO_4$]	+	$4H_2$	=			
183,04		230,59	280,32		8,08				
= CaSe	[или	SrSe,	BaSe]	+	$4H_2O$				
119,04		166,59	216,32		72,08				

По Берцелиусу, небольшие количества селенидов щелочноземельных металлов можно получить восстановлением соответствующих селенатов в токе водорода. Образующаяся вода, однако, разлагает селениды с образованием H_2Se, который, в свою очередь, разлагается термически на водород и селен, окрашивающий препараты в красноватый цвет. Поэтому рекомендуется работать непременно при высоких скоростях тока водорода и применять лишь небольшие навески.

Селенаты получают осаждением концентрированного раствора K_2SeO_4 (или H_2SeO_4 нейтрализованной едким кали) соответствующими нитратами щелочноземельных металлов с последующей фильтрацией и высушиванием при 200°.

Селенаты в количестве около 1 *г* насыпают тонким слоем в кварцевую лодочку длиной 10 *см* и шириной 1 *см* (в случае необходимости их еще раз высушивают в реакционной трубке в течение 1 часа при 200° в токе азота), после чего восстанавливают в течение 2 час. в токе водорода. Температура восстановления $CaSeO_4$ находится в интервале 400—500°, $SrSeO_4$—при 600° и $BaSeO_4$—при 500°. В то время как SrSe и BaSe имеют чисто белый цвет, CaSe часто слабо окрашен в красновато-белый цвет.

Во избежание нежелательных процессов разложения, происходящих под влиянием влаги воздуха, продукты следует переносить из одних сосудов в другие без доступа воздуха. Для этого можно применить приспособления, присоединяемые к реакционной трубке на шлифах и дающие возможность удалять содержимое лодочки через боковой патрубок (см. также стр. 57,59).

II.

$SrSeO_3$	+	$2NH_3$	=	SrSe	+	$3H_2O$	+	N_2
214,59		34,06		166,59		54,06		28,02

Чистый SrSe легче получить восстановлением селенита аммиаком при повышенных температурах. $SrSeO_3$ получают растворением в воде многократно возогнанной SeO_2 и добавлением вычисленного количества горячего раствора нитрата стронция (относительно особой очистки этой соли см. у Смита, Розенштейна и Уорда). После нейтрализации раствором аммиака селенит стронция отфильтровывают, шесть

раз промывают водой до полного освобождения от нитрата и высушивают при 200°. Восстановление соли в сильном токе аммиака заканчивается при 860° приблизительно через 2—3 часа.

Даже при применении аммиака в качестве восстановителя протекают побочные реакции; так, иногда в более холодной части трубки могут образоваться небольшие количества N_4Se_4, которые вспыхивают при извлечении лодочки из трубки.

Получить подобным же методом CaSe не удается.

Свойства. Белые порошки. *D*: CaSe 3,82; SrSe 4,54; BaSe 5,02. Все сульфиды кристаллизуются по типу *B*1. На воздухе они уже через несколько минут окрашиваются в красноватый цвет; через несколько часов порошок становится светлокоричневым. Водой селениды разлагаются; при реакции с соляной кислотой выделяется H_2Se и выпадает красный селен.

Литература. I. Henglein F. A., Roth R., Z. anorg. Chem., **126**, 227 (1923); Tiede E., Blasius E., неопубликованные опытные данные.

II. Smith A. L., Rosenstein R. D., Ward R., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1725 (1947).

Теллуриды кальция, стронция и бария можно получать, правда в не очень чистом виде, путем аналогичной реакции восстановления теллуратов в токе водорода. (CaTe восстанавливают при 680°; SrTe при 690°; BaTe при 580°) [M. Haase, Z. Kristallogr., **65**, 509 (1927)].

НИТРИДЫ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ

Ca_3N_2, Sr_3N_2, Ba_3N_2

Ca_3N_2

$$\underset{120,24}{3Ca} + \underset{28,02}{N_2} = \underset{148,26}{Ca_3N_2}$$

Мелковолокнистый перегнанный металлический кальций нагревают в никелевой лодочке в токе очищенного азота в течение 3—4 час. при 450°. При этой температуре реакция азотирования протекает особенно быстро, так как в результате изменения модификации решетка металла в значительной степени разрыхляется.

Противоречивые данные, встречающиеся в литературе относительно температуры азотирования кальция, а именно указание, что этот металл вступает в заметную реакцию лишь выше 800°, объясняются, повидимому, тем, что для реакции применялся неочищенный металл, или тем, что из применявшегося азота не были достаточно тщательно удалены следы кислорода.

Небольшие количества паров натрия, осевших на поверхности, действуют активирующим образом, поскольку они препятствуют образованию сплошной пленки нитрида. В активированной форме металл служит для очистки аргона (см. стр. 64).

В процессе обработки металлического кальция аммиаком при 800° одновременно образуется и некоторое количество гидрида.

Свойства. α-Ca_3N_2 (тип $D5_1$) переходит при 700° в β-Ca_3N_2. В зависимости от температуры получения нитрид имеет либо черный цвет (350°), либо желтозолотистый (1150°), либо смешанный (при промежуточных температурах). *D* 2,62. При действии воды разлагается на $Ca(OH)_2$ и NH_3.

Литература. Dafert F. W., Miklauz R., Monatsh. Chem., **34**, 1685 (1913); Dutoit P., Schnorf A., C. R., **187**, 300 (1928); v. Antropoff A., German E., Z. phys. Chem., **137**, 209 (1928); Rieber J., диссертация, T. H. Hannover, 1930; v. Stackelberg M., Paulus R., Z. phys. Chem., B **22**, 305 (1933).

Sr_3N_2 и Ba_3N_2

Температуры азотирования стронция и бария находятся в интервале 460—560°. Для доведения реакции образования нитрида до конца необходимо либо нагревать металлы очень долго, либо повышать температуры до 700—750° при замедлении поглощения азота.

[F. W. Dafert, R. Muklanz, Monatsh. Chem., **34**, 1685 (1913); A. Guntz, F. Benoit, Ann. Chim. (9), **20**, 15 (1923).]

АЗИД БАРИЯ

$Ba(N_3)_2$

$$\underset{130,04}{2NaN_3} + \underset{196,18}{2H_2SO_4} = \underset{240,16}{2NaHSO_4} + \underset{86,06}{2HN_3};$$

$$\underset{86,0}{2HN_3} + \underset{171,4}{Ba(OH)_2} = \underset{221,4}{Ba(N_3)_2} + \underset{36,0}{2H_2O}$$

Азотистоводородную кислоту, образующуюся из раствора NaN_3 при приливании к нему по каплям серной кислоты (1 : 1), перегоняют при температуре около 60° (а при более низкой температуре под уменьшенным давлением) в приемник, в котором находится взвесь $Ba(OH)_2$ ($^2/_3$ теоретического количества). К смеси добавляют несколько капель фенолфталеина. Под конец, при исчезновении красного окрашивания, добавляют все время дополнительные количества раствора $Ba(OH)_2$ до получения нейтрального раствора. При этом необходимо проводить реакцию под хорошей тягой, так как пары HN_3 чрезвычайно ядовиты.

Азид можно также получить, наливая в приемник сразу все количество сильно разбавленного раствора $Ba(OH)_2$. Избыток гидроокиси в этом случае осаждают двуокисью углерода и отфильтровывают выпавший $BaCO_3$.

Раствор $Ba(N_3)_2$ доводят в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием до кристаллизации и образующийся сначала моногидрат полностью обезвоживают над фосфорным ангидридом, проведя предварительную перекристаллизацию.

$Sr(N_3)_2$ получают аналогичным путем.

Свойства. Азиды кристаллизуются в виде столбиков. При ударе дают лишь слабую вспышку, сопровождающуюся выделением пламени. *D* 2,94.

Литература. Remy-Genneté P., Ann. Chim., (10) **19**, 289 (1933).

ФОСФИД КАЛЬЦИЯ

Ca_3P_2

I. $3Ca + 2P = Ca_3P_2$
120,24 61,95 182,19

Для получения фосфида кальция перегнанный кальций нагревают с красным фосфором в хорошо эвакуированной запаянной толстостенной трубке до тех пор, пока не произойдет соединение обоих элементов, сопровождающееся сильным свечением. Энергию реакции можно умерить и получить более чистые продукты, если медленно перегонять фосфор над кальцием, находящимся в нагретой до слабокрасного каления корундовой лодочке. После охлаждения у трубки обламывают кончик и заполняют ее сухой двуокисью углерода (соответственно методу II, описанному при изложении синтеза Mg_3P_2).

Если присутствие избытка металла в препарате совершенно недопустимо, необходимо еще раз нагреть продукт реакции с фосфором в течение продолжительного времени до 600° в запаянной предварительно трубке в вакууме.

При особо высоких требованиях к чистоте препарата можно следовать уже приведенным при описании получения Mg_3P_2 (метод I) указаниям и применять аргон в качестве газа для переноса паров фосфора.

II. $3Ca_3(PO_4)_2 + 16Al = 3Ca_3P_2 + 8Al_2O_3$
93,05 43,15 54,66 81,55
(числа уменьшены в 10 раз)

Если в дальнейшем Ca_3P_2 предназначается для использования лишь в качестве исходного вещества для синтеза фосфина, то его можно получить и по алюминотермическому методу. Недостаток этого метода заключается в том, что полученный фосфид нельзя отделить от Al_2O_3.

232 *г* порошкообразного фосфата кальция, предварительно высушенного и не содержащего даже следов воды, смешивают с 108 *г* алюминия в виде зерен и при помощи зажигательной смеси возбуждают алюминотермическую реакцию. В большинстве случаев оказывается необходимым предварительно нагреть тигель до 500°.

Свойства. Кристаллический буро-красный порошок. D 2,51. На влажном воздухе разлагается медленно, с водой вступает в энергичную реакцию с образованием $Ca(OH)_2$ и PH_3.

Литература. I. Weibke F., диссертация, T. H. Hannover, 1930.
II. Matignon C., Trannoy R., C. R., **148**, 167 (1909).

КАРБИД КАЛЬЦИЯ

CaC_2

При реакции, обратной реакции образования $CaCN_2$, или при нагревании смеси $CaCN_2$ с углем в высоком вакууме получаются значительно более чистые препараты CaC_2, чем те, которые образуются при его синтезе из элементов или при взаимодействии CaO с углеродом.

I. $CaCN_2 + C = CaC_2 + N_2$
80,11 12,01 64,10 28,02
$2CaCN_2 = CaC_2 + 2N_2 + Ca$
160,22 64,10 56,03 40,08

В лодочку из спекшегося глинозема вносят либо один чистый $CaCN_2$, либо $CaCN_2$ с добавленным к нему прокаленным сахарным углем или ацетиленовой сажей, взятыми в количествах, несколько меньших, чем вычисленные теоретически. Лодочку помещают в закрытую с одной стороны трубку (внутренним диаметром 30 *мм* и длиной со шлифом 500 *мм*). Эту трубку присоединяют к высоковакуумной установке и нагревают в трубчатой печи с молибденовой нагревательной обмоткой до температуры выше 1350°.

Цианамид или его смесь с углем следует нагревать в две стадии. Сначала нагревают в течение 2—3 час. при 1100—1150° в высоком вакууме и откачивают насосом большую часть азота. При этом никоим образом не следует допускать подъема температуры выше 1170°—эвтектической точки в системе $CaCN_2$—CaC_2. На первой стадии цианамид разлагается настолько, что при нагревании на следующей стадии до более высокой температуры, а именно до 1350° в течение часа, становится невозможным образование смешанных кристаллов с полученным CaC_2; в результате последние остатки азота количественно вытесняются. Таким путем получают чисто белые продукты, содержащие более 99% CaC_2, которые, помимо следов CaO и угля, не содержат никаких примесей.

Полностью предотвратить разъедание (правда, очень небольшое) лодочки из глинозема действием $CaCN_2$ нельзя. Продукты реакции удерживаются на лодочке в виде слоя листочков, которые можно легко отделить.

II. $CaO + 3C = CaC_2 + CO$
56,08 36,03 64,10 28,01

Получение карбида кальция путем обработки чистой CaO углем наивысшей чистоты в пламе-

ни электрической дуги при температуре 2000° можно провести в лаборатории следующим путем.

Большой фарфоровый тигель диаметром не менее 80 *мм* и высотой 60 *мм* наполняют хорошо перемешанной сухой смесью равных частей жженой извести и древесного угля до уровня, находящегося на 10 *мм* ниже края тигля. Смесь во-избежание распыления, происходящего в результате последующего выделения газообразных продуктов реакции, не следует измельчать слишком сильно. У двух угольных стержней (сварочные угли или электротехнические графитовые стержни, например, фирмы «Siemens-Plania») диаметром не менее 15 *мм* и длиной 200 *мм* заостряют нижние концы, верхние же снабжают латунными колпачками, имеющими вырезы и поэтому пружинящими. На колпачках имеются винтовые зажимы для электрических проводов. Колпачки вместе с углем просверливают и в отверстия диаметром 1—2 *мм* просовывают хорошо подобранные медные проволоки, которые загибают на обоих концах. Тигель устанавливают на кирпиче. Оба угля, немного ниже колпачков изолированные асбестом, закрепляют в зажимах штатива (не имеющих пробочных обкладок) таким образом, чтобы их острия находились посередине тигля на расстоянии около 10 *мм* друг от друга. Смесь извести и угля отгребают немного по направлению к середине тигля и тигель покрывают асбестовым картоном. Угли при помощи изолированных медных проводов (поперечного сечения 16 $мм^2$) присоединяют через амперметр (0—50 *а*) и реостат на 40 *а* (6 *ом* при напряжении сети 220 *в*, 3 *ома* при напряжении 110 *в*) и двухполюсный закрытый рубильник к осветительной сети. При наличии соответствующего выпрямительного мотор-генераторного агрегата применение постоянного тока предпочтительнее (дуга постоянного тока горит спокойнее, чем дуга переменного). Напряжение на углях измеряется вольтметром.

При включенном сопротивлении ток замыкают и вскоре дуга загорается. После этого регулируют ток на уровне 30—40 *а*. Вольтметр должен показывать напряжение около 50—70 *в*. Значительно более высокое напряжение указывает на слишком большое расстояние между углями, и наоборот. Соответствующие изменения расстояния между ними следует производить лишь при выключенном токе. При правильной регулировке над тиглем появляется длинное пламя горящей окиси углерода и из него распыляются составные части смеси иногда со слабой вспышкой. Через 5—10 мин. ток выключают и тиглю дают остыть. Под заостренными угольными электродами образуется спекшаяся или сплавленная масса, состоящая из нескольких граммов карбида кальция.

Другие методы получения. III. Путем нагревания перегнанного металлического кальция с углем получают карбиды, окрашенные в цвет от темно-серого до черного, чистотой не выше 94%.

IV. Технический карбид (75—80%-ный) перерабатывают путем многократного плавления при 2100°, зейгерования и прессования в 92%-ный продукт (остальными примесями являются CaO и уголь).

Свойства. В чистом состоянии бесцветная кристаллическая масса. Т. пл. около 2300°. *D* 2,22. Структура решетки чистого CaC_2 иная, чем структура обыкновенного, загрязненного примесями технического карбида (псевдокубическая, тетрагональная гранецентрированная решетка). CaC_2 разлагается водой с образованием ацетилена.

Литература. I. Franck H. H., Bredig M. A., Kou K. H., Z. anorg. Chem., **232**, 75 (1937).

II. Fischer W., частное сообщение; Grubitsch H., Präparative anorganische Chemie, Wien, 1950, S. 333.

III. Botolfsen E., Ann. Chimie, (9) **18**, 5 (1922); Ruff O., Foerster E., Z. anorg. Chem., **131**, 321 (1923); Ruff O., Josephy B., ibid., **153**, 17 (1926); Franck H. H., Bredig M. A., Kou K. H., ibid., **232**, 75 (1937); Franck H. H., Endler H., Z. phys. Chem., (A) **184**, 127 (1939).

IV. Ruff O., Foerster E., Z. anorg. Chem. **131**, 321 (1923).

ЦИАНАМИД КАЛЬЦИЯ

$CaCN_2$

$$CaCO_3 + 2HCN = CaCN_2 + CO + H_2 + CO_2$$
$$100{,}09 \quad 54{,}06 \quad 80{,}11 \quad 28{,}01 \quad 2{,}02 \quad 44{,}01$$

Чистый цианистый водород, высушенный над хлористым кальцием и фосфорным ангидридом, конденсируют в сильно охлажденном приемнике в тройном количестве по сравнению с теоретически вычисленным. Через приемник пропускают пузырьками ток азота (добавка аммиака к азоту оказывается весьма полезной) и насыщенный цианистым водородом азот пропускают над $CaCO_3$, находящимся в фарфоровой лодочке и фарфоровой трубке. Охлажденный приемник для цианистого водорода нагревают до 18° лишь тогда, когда в фарфоровой трубке температура реакции доходит до 700—850°. После трехчасового нагревания получается чисто белый продукт 99,4%-ной чистоты (содержащий 34,8% азота).

Свойства. Бесцветные кристаллы. Т. пл. ~1200°. Под действием воды постепенно разлагается. При одновременной обработке двуокисью углерода получают свободный цианамид, а при нагревании его раствора до 70°—мочевину.

Литература. Franck H. H., Heimann H., Angew. Chem., 44, 372 (1931).

СИЛИЦИДЫ КАЛЬЦИЯ

$CaSi$, $CaSi_2$

CaSi

$$\underset{40,08}{Ca} + \underset{28,09}{Si} = \underset{68,17}{CaSi}$$

Смесь кальциевых стружек с чистым кремнием (взятым в 15%-ном избытке), находящуюся в лодочке из неглазурованного твердого фарфора, быстро вводят в токе двуокиси углерода в нагретую до 1000° зону кварцевой трубки. Через несколько секунд происходит энергичная реакция, в процессе которой масса плавится. Лодочку вынимают из трубки, в результате чего образовавшийся продукт сразу охлаждается. При раздавливании черно-серая пузырчатая затвердевшая масса распадается на листочки CaSi с металлическим блеском. Незначительный налет CaO легко можно удалить.

Свойства. При обливании разбавленной соляной кислотой CaSi энергично разлагается с образованием самовоспламеняющихся силанов, в остатке же получается белая кремниевая кислота.

$CaSi_2$

I. $$\underset{168,24}{3CaO} + \underset{140,45}{5Si} = \underset{192,52}{2CaSi_2} + \underset{116,17}{CaSiO_3}$$

По методу Гольдшмидта, $CaSi_2$ получают сплавлением чистейшей CaO (53,6%) и кремния (26,4%) с соответствующими флюсами (12% CaF_2 и 8% $CaCl_2$) при 1400°. Вязкий при высокой температуре продукт реакции распадается при охлаждении в порошок, в результате чего зерна силицида оказываются несвязанными. Однако полученные таким образом продукты все же содержат значительное количество элементарного кремния.

II. Для получения небольших количеств $CaSi_2$, который должен удовлетворять строгим требованиям в отношении чистоты, способ простого сплавления элементов не подходит; в этом случае лучше нагревать CaSi с точно вычисленным количеством элементарного кремния.

$$\underset{68,17}{CaSi} + \underset{28,09}{Si} = \underset{96,26}{CaSi_2}$$

Смесь в никелевой лодочке нагревают в токе водорода до 1000°. Последняя стадия реакции протекает очень медленно, а поэтому нагревание необходимо продолжать в общей сложности в течение 15 час.

Еще один метод получения. По Додеро, $CaSi_2$ можно получить также по методу электролиза в расплаве при температуре выше 1000°. Состав ванны соответствует уравнению

$$SiO_2 + CaCO_3 + 2CaF_2 - {}^1/_3CaCl_2.$$

Свойства. Гексагональные таблички свинцово-серого цвета с сильным металлическим блеском. Т. пл. 1020°. D 2,5. Кристаллизуется по типу $C12$.

Спокойно растворяется в соляной кислоте с выделением характерного для дисилицида желтого силоксена.

Силициды стронция и бария. О синтезе силицидов стронция и бария см. у Вёлера и Шуфа. Их получают по методу, аналогичному методу получения силицидов кальция, но при несколько более высокой температуре.

Литература. Wöhler L., Schliephake O., Z. anorg Chem., **151**, 1 (1926); Wöhler L., Bock O., ibid., **134**, 221 (1924); Wöhler L., Müller F., ibid., **120**, 49 (1922); Wöhler L., Schuff W., ibid., 209, 33 (1932); Dodero M., C. R., **198**, 1593 (1934).

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Э. ДЁНГЕС

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МИНЕРАЛОВ

Карбонат лития из лепидолита

Лепидолит содержит 1,2—6% (в среднем 4—5%) Li_2O. По одному германскому патенту (Metallbank, Metallurgische Ges. A. G.) карбонат лития (и LiF или Li_3PO_4) получают из лепидолита следующим образом.

Лепидолит обрабатывают концентрированной H_2SO_4 и сильно прокаливают для разложения сульфатов алюминия и железа. В водной вытяжке прокаленного материала содержатся в виде примесей соли алюминия, железа, магния, марганца и т. д. Главную их часть отделяют известью с добавлением небольшого количества хлорной извести (для окисления марганца). Предварительно очищенная таким образом вытяжка содержит, кроме сульфатов лития (например, 6,6 *г* лития на 1 *л*) и калия, еще и следы других солей, например $CaSO_4$, иногда также $MnSO_4$ и $MgSO_4$. Поэтому в вытяжку добавляют концентрированный раствор (приблизительно 1%-ный) Li_2CO_3 (LiF или Li_3PO_4) до тех пор, пока не прекратится образование осадка. В зависимости от степени предварительной очистки для этого потребуется около 100—150 *мл* раствора карбоната на 1 *л* вытяжки. Осаждение последних следов примесей солями лития вместо их осаждения другими щелочными солями имеет то преимущество, что избыток осадителя в этом случае не обусловливает потерь лития.

После этого вытяжку можно считать очищенной настолько, что выпадающий при осаждении чистым K_2CO_3 осадок Li_2CO_3 после фильтрования, промывания и высушивания будет иметь степень чистоты, удовлетворяющую требованиям фармакопеи.

Ввиду растворимости Li_2CO_3 в маточном растворе в последнем еще остаются значительные количества лития. Эти остатки можно дополнительно осадить в виде фосфата или фторида, и они также будут отличаться высокой степенью чистоты. Вместо того, чтобы сначала осаждать часть лития в виде карбоната, разумеется, можно и с самого начала осадить его в виде чистого фосфата или фторида.

Описанным образом могут быть подвергнуты очистке также и технические соли лития, содержащие примеси кальция, магния, фтора и др.

Растворимость Li_2CO_3 при 0° 1,54 *г*; при 20° 1,33 *г* и при 100° 0,73 *г* Li_2CO_3 на 100 *г* воды. Растворимость LiF при 18° 0,27 *г* на 100 *г* воды. Растворимость Li_3PO_4 при 25° 1 *г* на 3360 *г* воды.

Литература. Metallbank, Metallurgische Gesellschaft A. G.; Weidmann H., герм. пат. 413723 (1925).

Хлористый рубидий (и цезий) из карналлита

Природные карналлиты содержат в среднем 0,2‰ RbCl и 0,002‰ CsCl. В «искусственных карналлитах», которые получаются в качестве промежуточных продуктов при производстве KCl путем перекристаллизации природного карналлита, раствор по содержанию обоих редких щелочных металлов обогащен во много раз.

I. По Яндеру и Фаберу и Яндеру и Бушу, искусственный карналлит для одновременного получения из него RbCl и CsCl перекристаллизовывают вторично. 6,5 *кг* искусственного карналлита нагревают с 2,3 *л* воды до кипения; происходит разложение, причем образуется раствор и осадок, состоящий из KCl. Горячий раствор (D 1,3) отсасывают от осадка через воронку Бюхнера. Осадок выщелачивают в чашке 400 *мл* горячей воды; на фильтре его дополнительно промывают 150 *мл* холодной воды; вес осадка достигает после этого (еще в несколько влажном состоянии) приблизительно 1300 *г*. В нем уже отсутствуют редкие щелочные металлы [проба, растворенная в разбавленной HCl не образует с раствором молибдатосиликата (см. ниже) осадка даже после многочасового стояния]. Объединенные фильтраты упаривают до начала кристаллизации. На другой день из охладившегося раствора выпадает около 2270 *г* «второго искусственного карналлита»,

содержащего весь рубидий и весь цезий, т. е. по сравнению с «первым искусственным карналлитом» втрое увеличенное содержание этих металлов. Маточный раствор при взаимодействии с раствором молибдатосиликата не образует осадка даже в течение нескольких часов.

Путем дальнейшей перекристаллизации «второго искусственного карналлита» можно было бы еще более обогатить раствор рубидием и цезием перед их окончательным отделением в виде молибдатосиликата. Однако это является излишним.

Для осаждения молибдатосиликата 2,3 *кг* кристаллов растворяют в 2,9 *л* теплой воды и обрабатывают этот раствор 0,9 *л* концентрированной соляной кислоты. Выделяющийся после охлаждения до комнатной температуры (не содержащий примеси редких щелочных металлов) KCl (около 70 *г*) отфильтровывают, раствор снова нагревают до 60—70° и при сильном взбалтывании обрабатывают сначала таким количеством раствора молибдатосиликата (приготовление которого описано ниже), которое необходимо для выпадения в осадок только 0,1 количества молибдатосиликатов обоих редких щелочных металлов $Rb_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6]$ и $Cs_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6]$, способного осаждаться этим реактивом. Это общее количество осаждаемых редких щелочных металлов устанавливается особым предварительным опытом. Следует брать несколько больше реактива, чем это необходимо для осаждения 0,1 всего способного к осаждению количества. Осадок образуется только при охлаждении раствора до температуры 40—50°; он выпадает на дно лишь через 12—15 час. Стоящую над осадком прозрачную жидкость сливают сифоном. Приставший сначала в виде корки к стенкам сосуда осадок отскакивает при небольшой подсушке на воздухе и его количественно собирают. Этот осадок содержит около 0,1 части всего наличного рубидия и весь цезий. Соотношение Cs : Rb в нем равно 1 : 10 вместо первоначального соотношения 1 : 100.

Для переработки осадка молибдатосиликата, в первую очередь, чтобы выделить из него CsCl, этот осадок вносят в трубку иенского посудного стекла в фарфоровой лодочке (более значительные количества осадка распределяют в другой введенной трубке слоем не выше 0,5 *см*) и затем нагревают в электрической печи до 450°. При этом через трубку пропускают газообразный HCl, обогащенный парами CCl_4 путем пропускания последнего через промывную склянку, наполненную CCl_4. Четыреххлористый углерод в результате термического разложения образует C_2Cl_6 и Cl_2; хлор должен предотвратить возникновение менее летучих соединений молибдена низкой валентности. В задней (холодной) части трубки осаждается $Mo(OH)_2Cl_2$ в виде рыхлой кристаллической массы. Отходящий газообразный HCl пропускают для поглощения захваченного $Mo(OH)_2Cl_2$ через наполненную водой промывную склянку. Для окончательного удаления молибдена из образующейся смеси хлоридов щелочных металлов к концу реакции через установку в течение короткого времени пропускают хлор. Температуру к концу $1^1/_2$-часовой перегонки повышают до температуры едва начинающегося красного каления.

Чисто белый остаток от возгонки состоит из RbCl, KCl, CsCl и SiO_2. Его несколько раз экстрагируют горячей водой. Кремневую кислоту отфильтровывают и фильтрат выпаривают досуха. Для отделения спиртом KCl и RbCl от CsCl 16 *г* сухого остатка растворяют в 40 *мл* теплой 2,5 н. HCl и обрабатывают 50 *мл* теплого 96%-ного спирта. По охлаждении первоначальный осадок KCl—RbCl отфильтровывают, фильтрат нагревают и к нему добавляют еще 300 *мл* теплого 96%-ного спирта. По охлаждении отфильтровывают второй осадок RbCl—KCl и добавляют еще раз 50 *мл* теплого спирта. Остаток от выпаривания фильтрата, полученного при последнем осаждении, содержит весь CsCl. Его растворяют в 20 *мл* 2,5 н. HCl и обрабатывают 5 *мл* 20%-ного раствора $SbCl_3$ в 7,5 н. HCl. Через некоторое время цезий выпадает в осадок в виде хлороантимоната. После прибавления раствора $SbCl_3$ концентрация RbCl в общем растворе не должна быть выше одномолярной (иначе вместе с хлороантимонатом цезия выпадет в осадок также и хлороантимонат рубидия). Хлороантимонат цезия нагревают в лодочке при 250° в токе газообразного HCl. При этом отгоняется $SbCl_3$, а CsCl остается. CsCl может быть испытан спектроскопически на присутствие примеси калия и рубидия.

Маточный раствор осадка хлороантимоната цезия, содержащий еще значительные количества цезия, целесообразно выпарить досуха, отогнать от остатка в токе хлористого водорода $SbCl_3$ и оставшуюся смесь, содержащую CsCl, RbCl и немного KCl, добавить к новой загрузке до отделения спиртом RbCl.

Для получения рубидия в фильтрат после первого фракционированного осаждения молибдатосиликата (после растворения в нем первой фракции осадка RbCl—KCl, выпавшего при отделении CsCl спиртом) полностью осаждают

всю имеющуюся еще в растворе массу рубидия путем добавления раствора молибдатосиликата до появления неисчезающей желтой окраски раствора так же, как и при первом фракционированном осаждении. Осадок четыре раза промывают при основательном встряхивании каждый раз с 200 *мл* 2,5 н. HCl, отфильтровывают через фильтровальный тигель, высушивают в вакуум-эксикаторе, разлагают описанным выше способом в токе HCl и таким образом очищают его от примеси SiO_2.

Сухой остаток RbCl—KCl соединяют со второй и третьей фракциями, полученными при описанном выше отделении CsCl действием спирта, снова растворяют в 180 *мл* 2,5 н. HCl и еще раз при энергичном перемешивании осаждают до конца путем прибавления по порциям раствора молибдатосиликата. Осадок при энергичном перемешивании 2 раза промывают каждый раз порциями по 60 *мл* 2,5 н. HCl, отфильтровывают, как было указано выше, высушивают, переводят в хлорид и очищают от примеси SiO_2. Чистота выделяющегося при этом RbCl может быть проверена спектроскопически.

Если нет необходимости при получении RbCl отделять его от незначительных примесей CsCl, то рубидий осаждают сразу до конца.

При работе в более крупном масштабе разложение молибдатосиликата мокрым путем является более предпочтительным. При этом кипячение проводят в течение 0,5 часа с таким количеством насыщенной на холоду баритовой воды, которое на 20% больше ее количества, необходимого для разложения с образованием молибдата бария, силиката бария, RbOH и CsOH. [Во избежание слишком большого увеличения объемов жидкости $Ba(OH)_2$ может быть добавлен частично также и в твердом виде]. При этом следует остерегаться соприкосновения $Ba(OH)_2$ с газами пламени, содержащими углекислый газ: в противном случае $Ba(OH)_2$ в значительных количествах будет переходить в ненужный $BaCO_3$. Лишь после охлаждения раствор отфильтровывают от выделившихся молибдата и силиката бария, пропускают в фильтрат до насыщения двуокись углерода, после чего фильтрат кипятят в течение 15 мин. Выделившийся $BaCO_3$ отфильтровывают и фильтрат выпаривают с добавлением соляной кислоты. При этом остаются RbCl и CsCl, не содержащие примеси молибдена и бария.

Получение раствора молибдатосиликата. В кипящий раствор, содержащий 60 *г* NaOH в 400 *мл* воды, добавляют по порциям в продолжение 10—15 мин. 172 *г* MoO_3, свободной от солей аммония. Затем нагревание прекращают и к раствору приливают 500 *мл* холодной воды. При длительном энергичном перемешивании быстро, но по порциям добавляют 250 *мл* азотной кислоты (*D* 1,39), разбавленной водой до 350 *мл*. При этом не должно образовываться неисчезающего осадка. Затем добавляют тонкой струей также при сильном перемешивании раствор силиката, полученного так: 28 *г* $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ растворяют в 125 *мл* 2 н. раствора NaOH и кипятят в течение 10—15 мин.

После этого интенсивно желтый раствор молибдатосиликата упаривают на водяной бане до 700—800 *мл*. Если примененная MoO_3 содержала примеси солей аммония, при этом может выделиться некоторое количество молибдатосиликата аммония.

Регенерация раствора молибдатосиликата. Осадок молибдата бария, содержащий силикат, кипятят с небольшим избытком раствора соды при энергичном перемешивании в течение 0,5 часа. После охлаждения раствор отфильтровывают от силиката и карбоната. Из фильтрата, содержащего всю молибденовую кислоту в виде молибдата натрия, получают раствор молибдатосиликата по указанному выше методу с той лишь разницей, что вместо 250 *мл* берут 280 *мл* концентрированной HNO_3, так как раствор молибдата натрия еще содержит небольшой избыток Na_2CO_3 (Осторожно! Сильное вспенивание!).

Избыток молибдатосиликата, добавленный к солянокислому раствору карналлита, для полного осаждения рубидия можно путем прибавления избытка концентрированного водного раствора NH_4NO_3 перевести в осадок в виде молибдатосиликата аммония желтого цвета и затем переработать снова в молибденовую кислоту методом, аналогичным тому, который был применен для переработки молибдатосиликата рубидия.

II. По техническому методу Д' Анса для получения рубидия и цезия из карналлитов пользуются тетраоксалатами. При этом методе выделенный после проведения серии перегонок рубидиевый карналлит обрабатывают при нагревании небольшим количеством воды и таким избытком щавелевой кислоты, чтобы после охлаждения и оседания $RbH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ раствор, содержащий соляную кислоту в значительной концентрации, еще оставался насыщенным также и по отношению к щавелевой кислоте. Это легко можно установить при помощи микроскопа. Хорошо кристаллизующийся тетраоксалат отсасывают и перекристаллизовывают путем растворения его в горячей воде и охлаждения. Тетраоксалаты рубидия и цезия совместно растворимы в горячей воде. При желании выделить цезий, примешанный к рубидию, проводят еще небольшое число кристаллизаций тетраоксалата, при которых соединение цезия как более растворимого компонента перейдет в маточный раствор. Тетраоксалат рубидия путем прокаливания при умеренной температуре переходит в карбонат и образует тотчас же чисто белый продукт, не содержащий остатков углерода.

Этот метод получения не совершенен. Солянокислые и щавелевокислые маточные растворы могут быть

использованы для выделения небольших остающихся количеств рубидия и цезия разве лишь в технических масштабах [вместе с $Mg(OH)_2$].

Свойства. RbCl: мол. вес 120,9; т. пл. 717°; т. кип. 1383°; растворимость при 0,55° 77,34, при 18,70° 90,32 и при 114° (т. кип.) 146,65 *г* RbCl на 100 *г* воды; растворимость в этиловом спирте при 25° 0,078 *г* RbCl на 100 *г* спирта; *D* 2,79 (рентгенографически); кристаллизуется по типу *B*1.

CsCl: мол. вес 168,4; т. пл. 645°; т. кип. 1303°; растворимость при 0,70° 162,29, при 16,20° 182,24 и при 119,4° (т. кип.) 289,98 *г*. CsCl на 100 *г* воды; растворим в этиловом спирте; *D* 3,99 (рентгенографически); кристаллизуется по типу *B*2.

Литература. I. Jander G., Faber H., Z. anorg. Chem., 179, 321 (1929); Jander G., Busch F., ibid., 187, 165 (1930), 194, 38 (1930).

II. D'Ans J., Angew. Chem., 62, 118 (1950).

Хлористый цезий и цезиевые квасцы из поллуцита

ХЛОРИСТЫЙ ЦЕЗИЙ

Поллуцит (поллукс) представляет собой силикат цезия-алюминия, состоящий почти на $^1/_3$ из Cs_2O. Ленхер, Кеммерер и Уайтфорд рекомендуют следующий путь получения из него цезия.

Около 5 *кг* минерала после тщательного растирания в порошок просеивают через густое сито. В таком тонкорастертом состоянии минерал хотя и медленно, но полностью растворяется в концентрированной HCl. После выпаривания соляной кислоты и обезвоживания при 110° кремниевой кислоты раствор экстрагируют 3 н. HCl (это наиболее подходящая концентрация для последующего осаждения хлоридов цезия и сурьмы) и осаждают цезий небольшим избытком раствора $SbCl_3$ в 3 н. HCl в виде хлорида цезия-сурьмы $3CsCl \cdot 2SbCl_3$. Небольшое количество CsCl, оставшееся в растворе, можно затем осадить дополнительно после выпаривания фильтрата и растворения остатка в 3 н. HCl.

Хлорид цезия-сурьмы подвергается гидролизу при кипячении с водой. Раствор содержит цезий, загрязненный лишь небольшим количеством сурьмы и следами железа и алюминия. После осаждения сурьмы сероводородом CsCl получают путем упаривания раствора или переводят его в нитрат и затем в карбонат (см. «Карбонаты щелочных металлов наивысшей очистки», стр. 463). Выход около 37% Cs_2CO_3 на взятую навеску поллуцита.

ЦЕЗИЕВЫЕ КВАСЦЫ

Ввиду того что поллуцит содержит щелочные металлы и алюминий почти точно в том соотношении, которое соответствует образованию квасцов, можно, по Клузиусу и Штерну, после экстракционной обработки минерала соляной кислотой с успехом осадить цезий серной кислотой в виде труднорастворимых квасцов. Так, например, 0,5 *кг* мельчайшего (размер частиц до 0,01 *мм*) порошка поллуцита выпаривают досуха на водяной бане 3 раза, каждый раз с прибавлением 1 *л* разбавленной вдвое концентрированной соляной кислоты. При этом каждый раз сухой остаток экстрагируют 1 *л* смеси из 1 *л* H_2O +100 *мл* концентрированной HCl. Затем остаток отфильтровывают через фильтровальное сукно. Из объединенных и упаренных до 1 *л* экстракционных фильтратов после сливания с выделившихся остатков кремниевой кислоты постепенно осаждают квасцы при действии 200 *мл* концентрированной H_2SO_4. После охлаждения получается около 545 *г* желтоватых сырых квасцов. Маточный раствор практически не содержит цезия. Затем проводят многократную перекристаллизацию квасцов, причем каждые 250 *г* квасцов растворяют в конической колбе емкостью 4 *л* в 2,5 *л* кипящей воды, и при непрерывном встряхивании в течение около 10 час. снова охлаждают раствор до выделения кристаллов квасцов. После шести перекристаллизаций в полученных цезиевых квасцах уже не удается установить примесь каких-либо других щелочных металлов.

Достигаемую чистоту маточного раствора можно проверять по падению его удельной электропроводности вплоть до значения ($1{,}39 \cdot 10^{-3}$ *ом*$^{-1} \cdot$ *см*$^{-1}$), установленного для раствора самых чистых цезиевых квасцов (в насыщенном при 0° растворе при измерении, проведенном при 25°).

Литература. Lenher V., Kemmerer G., Whitford E., Ind. Eng. Chem., **16**, 1280 (1924); Clusius K., Stern H., Helv. chim. Acta, **33**, 462 (1950).

СВОБОДНЫЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Электролитическое получение лития

1. ЭЛЕКТРОЛИЗ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА ХЛОРИСТОГО ЛИТИЯ В ПИРИДИНЕ

$$\underset{42{,}40}{LiCl} = \underset{6{,}94}{Li} + \underset{35{,}46}{^1/_2Cl_2}$$

По Каленбергу, металлический литий может быть получен из концентрированного раствора LiCl в пиридине (растворимость при 20° 11,81 вес. % LiCl) при комнатной температуре без применения диафрагмы. В качестве анода применяют угольную пластинку, в качестве катода—отполированную железную или платиновую пластинку. При напряжении 14 *в* и плотности тока 0,2—0,3 *а*/100 *см*^{2} получают плот-

ный, хорошо пристающий к электроду серебристо-белый слой металлического лития.

По Паттену и Мотту, при электролизе следует позаботиться о предотвращении доступа влаги, так как вследствие катодной поляризации она сильно повышает сопротивление ячейки. Поэтому пиридин следует обезвоживать над едким кали и использовать его в свежеперегнанном состоянии, а LiCl для высушивания необходимо нагревать в течение некоторого времени до плавления.

II. ЭЛЕКТРОЛИЗ СПЛАВА БРОМИСТОГО И ХЛОРИСТОГО ЛИТИЯ

$$\underset{86,86}{LiBr} = \underset{6,94}{Li} + \underset{79,92}{^1/_2Br_2}$$

По Руффу и Иогансену, для получения чистого лития в сосуде для электролиза Мутмана, изображенном на рис. 227 в $^1/_5$ натуральной величины, изготовленном из меди, с охлаждаемой водой верхней частью, сплавляют LiBr с добавлением 10—15% LiCl при действии электрической дуги (LiBr получается при упаривании досуха Li_2CO_3 в бромистоводородной кислоте). В то время как температура плавления чистого LiBr лежит около 546°, а температура плавления LiCl—около 606°, смесь LiBr с 13% LiCl затвердевает при температуре около 520°. Электролиз проводят при разности потенциалов 10 *в* и при токе 100 *а* с применением в качестве анода стержня из ретортного графита, а в качестве катода—двух железных проволок диаметром 4 *мм*. Выделяющийся на катодах металл время от времени вычерпывают железными ложками и еще в жидком состоянии сливают с затвердевшего сплава на холодную каменную плиту, и затем, по Борхерсу, переносят после очистки от приставшей к нему соли в парафиновую баню при температуре от 180 до 200°. Соль остается на дне, а металл всплывает на поверхность. После охлаждения его промывают бензином и сохраняют под газолином (*D* 0,56) в заполненных доверху, хорошо закупоренных сосудах.

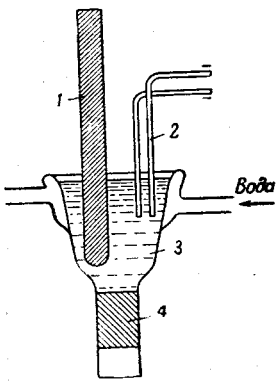


Рис. 227. Электролитическое получение лития.

1—графитовый анод; *2*—железный катод, состоящий из двух проволок диаметром приблизительно 4 *мм*; *3*—медный сосуд для электролиза диаметром около 8 *см* в верхней части и около 2,5 *см* в нижней части; *4*—слой асбеста.

Литература. I. Kahlenberg L., J. Phys. Chem., 3, 602 (1899); Patten H. E., Mott W. R., ibid., 12, 49 (1908).

II. Ruff O., Johannsen O., Z. Elektrochem., 12, 186 (1906); Borchers W., ibid., 3, 39 (1895).

Удаление калия из технического лития

Технический металлический литий, полученный путем электролиза низкоплавящейся смеси LiCl—KCl, содержит, по Руффу и Иогансену, примесь калия в количестве нескольких процентов. Для удаления калия металлический Li, по Гунцу и Броневскому, переводят нагреванием в токе H_2 при 700—800° в LiH (см. также описание получения LiH, стр. 456). При этом примешанный калий, гидрид которого при столь высокой температуре является неустойчивым соединением, улетучивается в виде пара металла. Затем LiH разлагают в вакууме при 1000°, и в охлаждаемом водой железном цилиндре, находящемся в сосуде для проведения процесса разложения, конденсируется совершенно чистый литий.

Литература. Ruff O., Johannsen O., Z. Elektrochem., 12, 186 (1906); Guntz A., Broniewski W., J. chim. phys., 7, 468 (1909).

Получение щелочных металлов путем их восстановления цирконием

Особенно упорно удерживающимися примесями к щелочным металлам являются растворенные газы, проникающие в эти металлы при их получении. Такие газы очень трудно полностью удалить даже путем повторной перегонки в вакууме. Поэтому для получения небольших количеств чистых щелочных металлов следует предпочесть такие методы, при которых выделяющиеся металлы вовсе не приходят в соприкосновение с газами. По де-Буру, Брусу и Эменсу, для этой цели особенно пригодным оказывается восстановление хроматов, соответственно бихроматов, молибдатов и вольфраматов щелочных металлов порошкообразным цирконием:

$$\underset{763,66}{2Cs_2CrO_4}(\underset{573,94}{Rb_2CrO_4}, \underset{388,42}{K_2CrO_4}, \underset{259,78}{Li_2CrO_4}) + \underset{91,22}{Zr} =$$

$$= \underset{531,64}{4Cs}\ (\underset{341,92}{Rb}, \underset{156,40}{K}, \underset{27,76}{Li}) + \underset{323,24}{Zr(CrO_4)_2},$$

$$\underset{963,68}{2Cs_2Cr_2O_7}(\underset{773,96}{Rb_2Cr_2O_7}, \underset{588,44}{K_2Cr_2O_7}) + \underset{91,22}{Zr} =$$

$$= \underset{531,64}{4Cs}\ (\underset{341,92}{Rb}, \underset{156,40}{K}) + \underset{523,26}{Zr\ (Cr_2O_7)_2},$$

$$2Na_2MoO_4(Na_2WO_4) + Zr = 4Na +$$
$$411{,}88 \quad (587{,}82) \quad 91{,}22 \quad 92{,}00$$
$$+ Zr(MoO_4)_2[Zr(WO_4)_2].$$
$$411{,}11 \quad (587{,}06)$$

Для получения цезия, рубидия или калия в чистом виде 1 вес. часть Cs_2CrO_4 (Rb_2CrO_4 или K_2CrO_4) смешивают с 4 вес. частями мелкого порошка циркония. Смесь спрессовывают в виде палочек и подвергают в высоком вакууме в нагретой кварцевой трубке (или в другом подходящем приборе) действию высокой температуры. Реакции спокойно начинаются при 725° (700 или 800°); нагревание продолжают до 1000°. Полученные щелочные металлы осаждаются в виде красивых зеркальных отложений на холодных частях трубки. Они не содержат окислов. Выход: цезий от 90 до 96%; рубидий—практически количественный; калий—до 80%.

Для получения лития необходимо смешать Li_2CrO_4 не с четырьмя, а с восьмью частями циркония. В противном случае восстановление при температуре между 450 и 600° будет сопровождаться взрывом. Выход металла очень невелик.

Если нагревание до температур, необходимых для получения в чистом виде цезия, рубидия и калия из хроматов, недопустимо по аппаратурным соображениям, то приходится пользоваться следующими смесями бихроматов: 1 вес. часть $Cs_2Cr_2O_7$ ($Rb_2Cr_2O_7$, соответственно $K_2Cr_2O_7$)+ +10 вес. частей циркония. В этом случае процессы восстановления протекают спокойно уже при 380° (370°, соответственно 380°). Выход рубидия составляет 80—90%. Рубидий и калий получаются в этих условиях без примеси окиси. Цезий получается с некоторым содержанием окиси; однако в случае смеси с соотношением 1 вес. часть $Cs_2Cr_2O_7$ + 20 вес. частей циркония и цезий также выделяется без примеси окиси.

Для получения в чистом виде натрия, вместо того чтобы пользоваться для составления смеси расплывающимися хроматом и бихроматом, в нее лучше вводить смесь Na_2MoO_4 или Na_2WO_4 с 4 вес. частями порошка циркония. Выделение натрия при нагревании приблизительно до 550°, соответственно 450° происходит спокойно. Пользуясь для данной цели Na_2MoO_4, получают практически количественный выход натрия, не содержащего примеси окиси, а при применении Na_2WO_4 получается натрий, не содержащий окиси, с выходом 80%.

Относительно получения хроматов и бихроматов рубидия и цезия см. также раздел «Хром» (стр. 635, 636). Li_2CrO_4 образуется при кипячении раствора $(NH_4)_2Cr_2O_7$ с LiOH; Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 образуются при взаимодействии Na_2CO_3 с MoO_3, соответственно с WO_3:

$$4LiOH + (NH_4)_2Cr_2O_7 = 2Li_2CrO_4 + 2NH_3 + 3H_2O,$$
$$95{,}80 \quad 252{,}10 \quad 259{,}78 \quad 34{,}06 \quad 54{,}06$$
$$Na_2CO_3 + MoO_3(WO_3) = Na_2MoO_4(Na_2WO_4) + CO_2$$
$$106{,}00 \quad 143{,}95 \quad (231{,}92) \quad 205{,}94 \quad (293{,}91) \quad 44{,}01$$

Литература. de Boer J. H., Broos J., Emmens H., Z. anorg. Chem., **191**, 113 (1930).

Получение щелочных металлов путем разложения азидов

Согласно Зурману и Клузиусу, можно получить щелочные металлы в чистейшем виде без примеси газов путем тщательного разложения азидов в высоком вакууме:

$$NaN_3 \ (KN_3, \ RbN_3, \ CsN_3) =$$
$$65{,}02 \ (81{,}12, \ 127{,}50, \ 174{,}93) =$$
$$Na \ (K, \ Rb, \ Cs) + {}^3/_2N_2.$$
$$23{,}00 \ (39{,}10, \ 85{,}48, \ 132{,}91) \quad 42{,}02$$

Установка, служащая для разложения азидов (рис. 228), должна быть изготовлена из иенского посудного стекла, чтобы на нее не

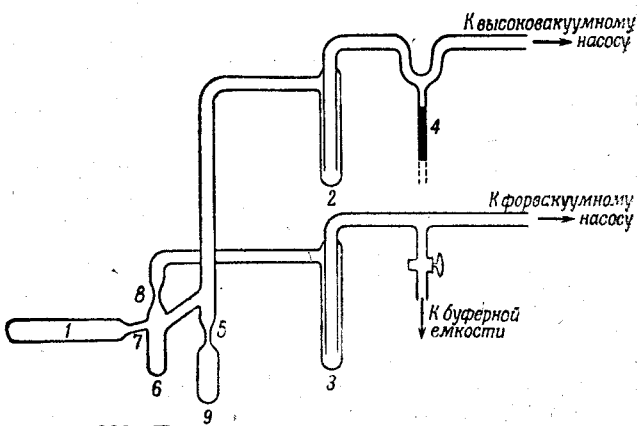


Рис. 228. Получение щелочных металлов из азидов. *1*—реторта; *2*, *3*—охлаждающие ловушки; *4*—ртутный клапан; *5*, *6*—приемники; *7*, *8*—точки запайки; *9*—ампула.

могли действовать разрушающим образом натрий, калий, рубидий и цезий. Ввиду того что литий разрушает иенское стекло даже при температуре ниже его точки плавления, эта установка для получения лития из LiN_3 применяться не может.

При получении «физически чистых» щелочных металлов все части стеклянной установки должны быть спаяны, а в высоковакуумной части установки не должно быть смазываемых кранов. В остальных случаях при не слишком строгих требованиях к чистоте препаратов позволительно конструировать установку, пользуясь пришлифованными соединениями частей и кранами. Однако как те, так и другие не должны соприкасаться ни с жидкими, ни с газообразными щелочными металлами.

Азиды сначала растирают в агатовой ступке в мелкий порошок и помещают в реторту *1* (в количестве около 10—12 *г* NaN_3 или KN_3, 6—7 *г* RbN_3 или CsN_3). Соль, заполняющую реторту на одну четверть, распределяют по всей реторте; RbN_3 и CsN_3, однако, не вносят непосредственно в реторту; их помещают в реторту в кварцевой трубочке, закрытой с одного конца, обращенного внутрь реторты. Затем реторту припаивают к остальной части установки и в последней создают форвакуум с помощью быстро отсасывающего насоса (в оригинальной работе указывается стеклянный пароротутный насос), при одновременном нагревании для удаления остатка газов. Охлаждающие ловушки *2* и *3* до окончания процесса погружают в жидкий воздух. Реторту помещают в электрическую печь и непрерывно создают вакуум в установке, поддерживая в ней при этом в течение 12 час. температуру 200°. Присоединенная к установке гейслерова трубка все это время служит для обнаружения свободного разряда и наличия надлежащего вакуума. Затем печь постепенно нагревают до более высокой температуры и ртутный клапан *4* закрывают, чтобы азот, образующийся при последующем разложении азидов, не захватил с собой в приемник *5* азида. Температуры разложения азидов: NaN_3 275°, KN_3 355°, RbN_3 395° (в кварцевой трубке), CsN_3 390° (в кварцевой трубке). NaN_3 разлагается еще до достижения точки плавления, KN_3 плавится при 343°, RbN_3—при 321°, CsN_3—при 326°. После начала разложения температуру регулируют таким образом, чтобы давление в установке не превысило 0,1 *мм* рт. ст. Во избежание внезапного повышения давления в системе, открыв соответствующий кран, присоединяют буферную емкость в виде 8-литровой колбы, в которой перед включением был предварительно создан хороший вакуум при помощи форвакуумного насоса.

По этой же причине необходимо, чтобы все трубки, подводящие газ, имели ширину от 12 до 16 *мм*. Начало разложения может после достижения температуры разложения еще задержаться (в особенности для KN_3) на 3—4 часа. Поэтому следует опасаться перегревания азидов, так как при наступлении разложения со взрывом может быть разрушена вся установка.

Признаком конца разложения является возобновление свободного разряда в трубке Гейслера. В продолжение процесса понижения давления азота образующийся щелочной металл перегоняется из реторты *1* в приемник *6*. После этого под вакуумом запаивают реторту *1* около точки *7* и трубку, соединяющую установку с форвакуумным насосом,—около точки *8*. Затем приводят в действие высоковакуумный насос (в оригинальной работе—стеклянный ртутный диффузионный насос) и открывают ртутный клапан *4*. Приводя в действие высоковакуумный насос в добавление к насосу, создающему форвакуум (последний применяют для дальнейшей откачки газа из предварительно высокоэвакуированной буферной емкости), удается достигнуть понижения давления в установке до 10^{-7} *мм* рт. ст. При этом щелочной металл будет легко перегоняться уже при незначительном нагревании электрической печью из приемника *6* в приемник *5*. Металл расплавляют в приемнике *5* таким образом, чтобы он мог стекать в ампулу *9*, после чего эту ампулу запаивают.

В наиболее благоприятном случае описанное разложение продолжается в течение 3—4 суток, а в наименее благоприятном случае—6—8 суток, если давление при разложении не поднимается выше 0,1 *мм* рт. ст. Таким путем, однако, получают щелочные металлы, совершенно не содержащие газов; при их нагревании в высоком вакууме не наступает ни малейшего повышения давления.

Выход в случае NaN_3 достигает около 100%, в случае KN_3 —около 80%, RbN_3—около 60% и в случае CsN_3—около 90%. Остаток при разложении KN_3 светло-бурого, RbN_3—сине-зеленого и CsN_3—желтовато-серого цвета; он состоит из нитрида с примесью силиката и неразложившегося азида.

Литература. Suhrmann R., Clusius K., Z. anorg. Chem., 152, 52 (1926).

СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

	Ат. вес	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Уд. вес	Твердость по шкале Мооса
Li	6,940	179	1336	0,534	0,6
Na	22,997	97,8	883	0,97	0,4
K	39,096	63,5	762	0,86	0,5
Rb	85,48	39,0	696	1,52	0,3
Cs	132,91	28,6	670	1,89	0,2

Щелочные металлы отличаются значительной мягкостью; свежий разрез имеет серебристый блеск; весьма реакционноспособны; на воздухе тотчас же покрываются корками гидроокиси и карбоната (цезий на воздухе обычно воспламеняется); с водой и спиртом реагируют с выделением водорода (относительно их хранения см. ниже); кристаллизуются по типу *A*2.

Очистка щелочных металлов путем их перегонки в вакууме

(См. также вводную часть описания метода получения щелочных металлов восстановлением при действии циркония.)

На рис. 229 изображен прибор, рекомендованный Брауером для перегонки цезия и рубидия. Его можно смонтировать также из деталей обычного посудного стекла. Наоборот, установка для перегонки калия, описанная Хевеши и Лёгким воздухом или смесью сухого льда с ацетоном для предотвращения соприкосновения металла с парами ртути или масла. При менее строгих требованиях к чистоте препарата этой трубки может и не быть. Из трубки *4* расплавленный металл может быть путем ее поворачивания распределен по припаянным ампулам. После охлаждения сосуд снова наполняют азотом и ампулы запаивают. При необходимости подвергнуть металл многократной перегонке к установке должно быть припаяно несколько трубок *2*.

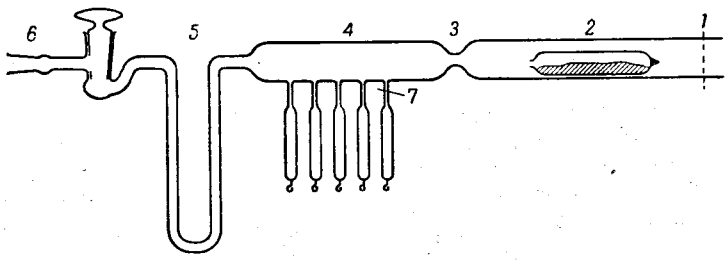


Рис. 229. Перегонка цезия (или рубидия, калия, натрия) (масштаб 1 : 7).

1—закрытый конец трубки; *2*—трубка с лодочкой; *3*—сужение трубки; *4*—трубка с ампулами; *5*—U-образная трубка; *6*—муфта шлифа; *7*—точки отпайки ампул. Ампулы, припаянные к трубке *4*, в действительности располагают в плоскости, перпендикулярной к плоскости чертежа, чтобы придать им вертикальное положение и тем самым предотвратить их преждевременное наполнение жидким CsCl. Трубку *2* устанавливают не точно коаксиально по отношению к трубке *4*, но с небольшим наклоном вниз.

струпом, должна быть смонтирована из посудного иенского стекла или, лучше, из стекла пирекс (супремакс). На рис. 229 часть трубки *2* следует себе представлять несколько наклоненной книзу, а припаянные к трубке *4* ампулы для перегонки—расположенными вначале перегонки горизонтально. Из сосуда, первоначально еще закрытого у конца *1*, присоединив трубку к муфте шлифа *6*, производят в течение нескольких часов ртутным диффузионным насосом эвакуирование газов, причем все части от *1* до *5* высушивают нагреванием при 400—450°, после чего наполняют установку через шлиф *6* чистым высушенным азотом. После того как конец трубки *1* будет отрезан, помещают в трубку *2* под защитой пропускаемой струи азота лодочку, содержащую не покрывшийся еще коркой промытый и погруженный в легкий бензин цезий, или вводят защищенную азотом от действия воздуха открытую ампулу с цезием. После испарения бензина трубку *2* снова запаивают, в установке создают вакуум не ниже 10^{-4} *мм* рт. ст. и металл перегоняют в трубку *4* при помощи надвинутой почти до суженного места *3* электрической печи. Одновременно U-образную трубку *5* охлаждают жид-

Для перегонки лития в вакууме поступают, согласно Реми-Женнете, таким же образом, как и при перегонке кальция, стронция или бария. В этом случае сосудом для перегонки служит вертикально поставленная трубка, в которой металл перегоняют из вставленного в нее железного тигля и осаждают на охлаждаемой изнутри трубке, подвешенной сверху. Усовершенствованная Эрлихом форма прибора изображена на рис. 226; она описана при изложении метода перегонки кальция. Для того чтобы сначала очистить литий от примесей, легче чем сам литий подвергающихся испарению, первые части лития отгоняют в течение продолжительного времени нагреванием до сравнительно невысокой температуры; затем металлу дают еще охладиться в вакууме, вскрывают установку и отбрасывают отогнанную сначала часть более легколетучих примесей к металлу. Затем при более высокой температуре проводят окончательную перегонку, причем, однако, эту перегонку все-таки не доводят до конца, но оставляют часть лития неотогнанным, чтобы отделить от него более высоколетучие примеси.

Лели младший и Гамбургер описали аналогичный прибор для перегонки натрия.

Литература. Brauer G., Z. anorg. Chem., **255**, 119 (1947); Remy-Gennetté P., Ann. chim., (10) **19**, 263 (1933); Ehrlich P., в разделе «Щелочноземельные металлы, Ca»; Lely D., jr., Hamburger L., Z. anorg. Chem., **87**, 209 (1914); v. Hevesy G., Lögstrup M., ibid., **171**, 3 (1928).

Хранение и обработка щелочных металлов перед их применением

Литий сохраняют в петролейном эфире, в хорошо закрытых, наполненных доверху сосудах. Натрий сохраняют обычно под керосином. Чтобы куски металла имели чистую поверхность, их высушивают фильтровальной бумагой, обрабатывают абсолютным спиртом и, наконец, промывают еще дополнительно чистым петролейным эфиром. Калий также обычно сохраняют под керосином. Поступающие в продажу шарики калия для удаления покрывающих их бурых корок перекатывают, по Вислиценусу, Эльверту и Курцу, взад и вперед, в чашке под слоем эфира, к которому добавлено несколько капель спирта, до отпадения этих корок. Рубидий и цезий обычно сохраняют под парафиновым маслом, так как при их хранении в керосине в них быстро наступают изменения. Перед применением металлов керосин смывают с них петролейным эфиром или бензолом; последний можно испарить в токе сухого углекислого газа или удалить испарением в вакууме при помощи насоса. Легколетучие растворители необходимо предварительно хорошо высушивать натрием.

Для очистки натрия и калия от корок, состоящих из окиси, гидроокиси и карбоната, Борнеман рекомендует следующий простой способ. В тугоплавкую трубку длиной около 50 *см* и шириной 15—20 *мм*, запаянную с одного конца, а посередине на протяжении очень короткого отрезка имеющую сужение до 3—4 *мм*, вводят до суженного участка выгнутую в виде полушария хорошо подогнанную и плотно прилегающую к трубке со всех сторон чистую проволочную сетку с диаметром отверстий 1 *мм*. Открытую часть трубки над сеткой до половины наполняют хорошо высушенными кусками натрия или калия, от которых непосредственно перед этим были отделены корки. Затем трубку на расстоянии около 20 *см* над суженным местом запаивают. Через несколько часов металл поглощает находящиеся в трубке кислород, влагу и двуокись углерода и находится после этого в атмосфере азота. Для проверки расплавляют металл, удерживая при этом трубку в горизонтальном положении так, чтобы металл при этом все же не вытекал через сито, и снова дают ему затвердеть. Такую обработку продолжают до тех пор, пока поверхность металла уже не будет терять своего блеска даже в течение продолжительного времени: это будет свидетельствовать о том, что кислород в трубке полностью поглощен металлом. После этого трубку снова устанавливают в вертикальном положении и нижнюю часть ее нагревают выше температуры плавления металла и металл медленно расплавляют. Он постепенно стекает через сито, в то время как окись, гидроокись и карбонат остаются на сите. При закупорке суженного участка трубки это место никоим образом не следует усиленно нагревать; наоборот, следует постараться избавиться от закупорки путем легкого постукивания трубкой по подложенной под нее мягкой подстилке. По окончании фильтрования нижнюю часть трубки отпаивают у суженного места; при нагревании не должно образовываться паров металла, которые могли бы разрушать стекло и обусловливать возникновение повышенного давления в трубке.

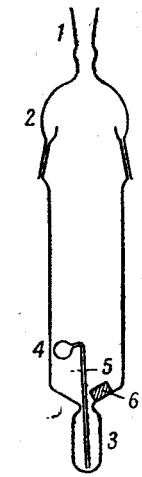


Рис. 230. Наполнение стеклянных шариков щелочным металлом, не содержащим окиси (металла).

1—пришлифованная насадка; *2* — пришлифованная крышка; *3*—припаянный резервуар; *4*—шарик; *5*—капилляр; *6*—кусочек перегнанного металла.

Для помещения чистого натрия (калия и т. д.) в тонкостенные стеклянные шарики при полном исключении доступа воздуха можно воспользоваться рекомендованным для этой цели Цинтлем, Губо и Дулленкопфом наполнительным сосудом, изображенным на рис. 230. Шарик, в который предстоит перенести металл, предварительно высушивают в наполнительном сосуде в вакууме. Затем его взвешивают вместе с имеющимся у него длинным капилляром, форма которого изображена на рис. 230, и, повернув отверстием капилляра книзу, снова помещают в наполнительный сосуд.

После этого через пришлифованную насадку *1* из прибора в течение долгого времени эвакуируют воздух до достижения высокого вакуума, нагревая при этом нижнюю половину наполнительного сосуда в масляной бане приблизительно до 200°, чтобы по возможности удалить пленку воды с внутренних стенок шарика. После охлаждения пропускают через пришли-

фованную насадку *1* чистый сухой азот, открывают пришлифованную крышку *2* и быстро помещают в прибор в точке *6* компактный кусочек перегнанного натрия (калия и т. д.), по возможности не содержащего примеси окиси. Затем снова производят эвакуирование воздуха из прибора и спустя некоторое время медленно нагревают металл в масляной бане до плавления. Блестящий металл стекает в припаянный резервуар *3*, в то время как вся окись остается в виде сплошной пленки в сосуде. Путем осторожного пропускания чистого азота жидкий металл вытесняют в шарик *4* книзу так, чтобы шарик был наполнен металлом лишь наполовину. После этого производится откачка азота настолько, чтобы металл втянулся в шарик через капилляр до уровня *5*. Однако это может произойти лишь в том случае, если шарик был перед этим хорошо высушен. В противном случае жидкий металл испытывает адгезию к стеклу и при откачке азота из шарика снова удаляется все его содержимое. После наполнения шарика в наполнительный сосуд впускают азот до достижения атмосферного давления, открывают пришлифованную крышку *2* и погружают одну только нижнюю часть прибора (2—3) в теплую баню. После того как металл в резервуаре *3* расплавится, шарик при пока еще закрытом нерасплавившимся металлом капилляре извлекают при помощи стеклянного крючочка и запаивают капилляр в верхней, не содержащей металла части, поблизости от шарика. В заключение наполненный металлом шарик взвешивают вместе с очищенной отпаянной частью капилляра.

Остатки натрия, которые еще могут найти применение, переплавляют под толуолом или ксилолом. Для уничтожения небольших остатков натрия их по частям бросают в высокопроцентный спирт.

Литература. Wislicenus W., Elvert H., Kurtz P., Ber. dtsch. chem. Ges., **46**, 3398 (1913); Bornemann G., Angew. Chem., **35**, 227 (1922); Zintl E., Goubeau J., Dullenkopf W., Z. phys. Chem., A **154**, 21 (1931).

Мелкораздробленные литий, натрий и калий

Около 5 *г* чистого и очищенного от корки калия помещают в колбу, содержащую 500 *г* чистого толуола (для натрия применяют ксилол, а для лития—керосин), и нагревают жидкость до кипения. Колбу закрывают (время от времени необходимо вынимать пробку), обертывают ее полотенцем и сильно встряхивают. В зависимости от продолжительности и силы встряхивания величина зерен изменяется вплоть до образования порошка. При необходимости обработку повторяют, если металл еще не достиг желательного измельчения. После охлаждения эта среда может быть заменена другой.

По Хюттигу и Краевскому, можно получить металл в значительно более измельченном виде, растворив металл в жидком аммиаке, отсосав аммиак и удалив его из оставшихся золотистых гексамминметаллических комплексов. Эту обработку необходимо во избежание образования амида проводить по возможности без повышения температуры. Полученные металлы в порошке чрезвычайно активны и не должны соприкасаться с воздухом.

Литература. Vournasos A. C., Z. anorg. Chem., 81, 365 (1913); Brühl J. W., Ber. dtsch. chem. Ges., **35**, 3516 (1902); Hüttig G., Krajewski A., Z. anorg. Chem., **141**, 139 (1924).

ГИДРИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ NaH, KH, RbH, CsH и LiH

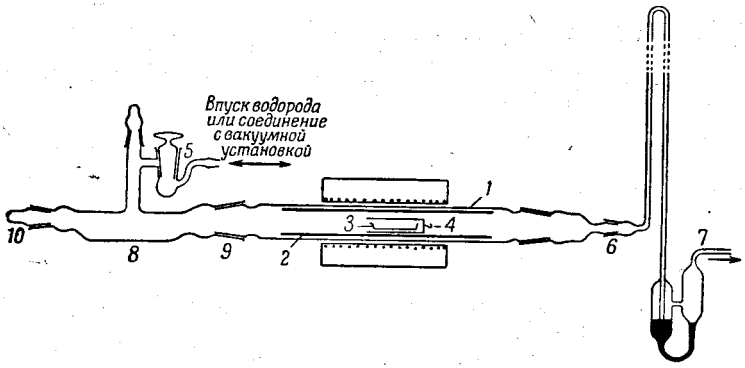
$$\underset{6,94}{Li} + (\underset{23,00}{Na}, \underset{39,10}{K}, \underset{85,48}{Rb}, \underset{132,91}{Cs}) + {}^1/_2H_2 =$$

$$= \underset{7,95}{LiH} + (\underset{24,01}{NaH}, \underset{40,11}{KH}, \underset{86,49}{RbH}, \underset{133,92}{CsH})$$

NaH, KH, RbH, CsH

Для получения NaH, KH, RbH и CsH, по Цинтлю и Хардеру, пользуются установкой для гидрирования, изображенной на рис. 231. *1*—трубка из кварца или из стекла супремакс, защищенная от действия паров щелочных металлов вставленной в нее стальной трубкой *2*, освобожденной от присутствия углерода путем многодневного нагревания до 900° во влажном водороде. Железная лодочка *3* лежит в закрытом с одной стороны цилиндре *4* из листового железа. Для очистки от окислов поверхностей трубки *2*, лодочки *3* и цилиндра *4* через кран *5* после длительной откачки воздуха из установки пропускают полученный электролизом водород (он выходит наружу через неплотно присоединенный шлиф *6*). После этого в электрической печи нагревают трубку *2* вместе с лодочкой *3* и цилиндром *4* в токе водорода в течение длительного времени до слабокрасного каления. Полученный электролизом водород должен быть весьма тщательно очищен от примеси кислорода и паров воды. В заключение необходимо его еще пропустить через большую U-образную трубку с свежевозогнанным P_2O_5.

Натрий и калий перед применением должны быть многократно переплавлены под ксилолом для удаления увлеченных ими высококипящих углеводородов и по возможности без примеси окиси помещены в лодочку *3*. Рубидий и цезий можно получать непосредственно в самой аппаратуре (см. также «Получение щелочных металлов путем их восстановления действием циркония», стр. 450), поместив в лодочку, предварительно высушенную при 150° в вакууме, смесь Rb_2CO_3, соответственно Cs_2CO_3 с порошком магния в соотношении 1 : 3 (= 231,0 : 73,0, соответственно 325,8 : 73,0). В установке создают вакуум и цилиндр *4* с лодочкой *3* медленно нагревают до 300—350° для получения натрия и калия и до 620° для получения рубидия и цезия. Щелочные металлы конденсируются в стальной трубке около точки *1*. После охлаждения их в токе водорода цилиндр *4* вместе с лодочкой *3* и оставшимися в ней примесями или остатками после реакции вынимают через шлиф *6*. После вторичного присоединения манометрического клапана *7* и вытеснения из него воздуха водородом щелочной металл в атмосфере находящегося в приборе водорода при давлении 1 *ат* медленно испаряют нагреванием до 300—400°. Образовавшийся при этом гидрид осаждается по обе стороны печи в большинстве случаев в форме похожих на вату агрегатов из бесцветных тонких кристаллических игл. При слишком быстром испарении металла гидрид содержит примесь конденсированного металла. Время от времени наполняющий установку водород снова пополняют до давления 1 *ат*. Если манометрический клапан *7* в продолжение одного дня не будет показывать уменьшения давления, то в токе водорода через шлиф *6* при помощи небольшой платиновой лопаточки, припаянной к длинной стеклянной палочке, гидрид переносят в трубку *8*, после этого трубку *1* удаляют и отверстие шлифа *9* закрывают. Вынув пришлифованную пробку *10*, гидрид в токе водорода можно переносить в другие сосуды.



Р и с. 231. Получение гидридов щелочных металлов.

1, *8*—кварцевые трубки; *2*—защитная бесшовная стальная трубка; *3*—железная лодочка; *4*—цилиндр из листового железа; *5*—кран; *6*—неплотно присоединенный шлиф; *7*—манометрический клапан; *9*—шлиф для соединения трубок *1* и *8*; *10*—пришлифованная пробка.

LiH

Для получения LiH, по Цинтлю и Хардеру, подбирают лодочку из электролитического железа и в нее помещают в атмосфере аргона блестящие куски лития. Ввиду того что расплавленный литий диффундирует через железо, в трубку *2* помещают вторую защитную трубку из электролитического железа. Гидрирование быстро протекает при 600° и при 700° становится полным. При этой температуре образовавшийся LiH является жидким (т. пл. 680°). После охлаждения он совершенно бесцветен, прозрачен и обладает крупнокристаллической структурой. Передвинув лодочку (см. выше) в трубку *8* и закрыв отверстие шлифа *6*, можно при помощи вращающейся стальной фрезы шириной 5 *мм*, введенной через закрывающееся пробкой отверстие около крана *5* (см. раздел «Интерметаллические соединения»), превратить гидрид в порошок. Находясь в мешкообразном расширении, выдутом на нижней стороне трубки *8*, лодочка при этой операции имеет необходимую опору.

Для получения 1 *кг* LiH применяют, по Альберту и Махе, сосуд из малоуглеродистой стали, защищенный снаружи от непосредственного действия пламени манжетой из алитированной

стали. Самую верхнюю часть сосуда и его плоскую крышку, укрепленную при помощи резинового кольца, охлаждают водой. Сосуд, кроме того, снабжен боковыми трубками для пропускания водорода, присоединения вакуума и для введения термопары. Внутри сосуда находятся два цилиндрических тигля, из которых один плотно входит в другой, а другой, больший, столь же плотно примыкает к стенкам внешнего сосуда. Тигли изготовлены из железа Армко.

Для получения 1 *кг* LiH (около 890 *г* лития) требуется внутренний тигель диаметром 125 *мм* и высотой 350 *мм* при толщине стенок 2 *мм*.

После введения лития в сосуд и создания вакуума сосуд заполняют водородом и нагревают. При 500° начинается поглощение водорода, которое при 650° становится энергичным. В сосуде все время поддерживают повышенное давление (приблизительно на $^1/_4$ *am* выше нормального давления) и не нагревают выше 700°. Продолжительность нагревания достигает приблизительно 3 часов. После окончательного охлаждения LiH вынимают в защитной атмосфере двуокиси углерода во избежание самопроизвольного воспламенения легкоокисляющихся возгонов, оседающих на холодных частях установки.

Вся операция продолжается около 8 час., и в результате ее образуется хорошо кристаллизующийся твердый LiH приблизительно 99,6%-ной чистоты, местами окрашенный в синеватый цвет примесью весьма малого количества лития.

Свойства. Гидриды представляют собой бесцветные вещества, разлагающиеся при действии влаги. Устойчивость по отношению к действию кислорода сильно понижается от LiH к CsH. LiH вступает с кислородом во взаимодействие лишь при температуре красного каления; NaH воспламеняется в атмосфере кислорода при температуре около 230°, KH, RbH и CsH—уже при комнатной температуре. Давление пара водорода для LiH при 23,5° равно 0,023 *мм* рт. ст., при 640°—около 70 *мм* рт. ст. (т. пл. 680°). В вакууме возгоняется уже при 220° с частичным разложением. Давление водорода для NaH при 300° равно 8,0 *мм* рт.ст., для KH при 300° 7,3 *мм* рт. ст., для RbH при 370 около 100 *мм* рт. ст., для CsH при 200° 0,3 *мм* рт.ст., при 300° 27, 8 *мм* рт. ст., для LiH—CsH соответственно ~*D* 0,77, 1,36; 1,43; 2,59; 3,41 (рентгенографически). Кристаллизуются по типу *B*1.

Литература. Zintl E., Harder A., Z. phys. Chem., (B) **14**, 265 (1931); Zintl E., Harder A., Neumayr S., ibid., (A) **154**, 92 (1931); Albert Ph., Mahé I., Bull. soc. chim. France, (5) **17**, 1165 (1950); Hüttig G. F., Krajewski A., Z. anorg. Chem., **141**, 133 (1924); Ephraim F., Michel E., Helv. chim. Acta, **4**, 724, 900 (1921).

ОКИСИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O

ОКИСЬ ЛИТИЯ

$$Li_2CO_3 = Li_2O + CO_2$$
$$73{,}89 \quad 29{,}88 \quad 44{,}01$$

По Цинтлю, Хардеру и Дауту, Li_2O получают термическим разложением чистого Li_2CO_3. Чистый Li_2CO_3 (относительно очистки см. стр. 463) разлагают в платиновой лодочке, находящейся в фарфоровой трубке, присоединенной к ртутному насосу. После 50-часового нагревания при 700° при помощи манометра Мак-Леода нельзя обнаружить дальнейшего выделения газа. Лодочка после этого содержит чисто белую окись, состав которой подвергают проверке путем титрования пробы. Относительно Li_2O и Li_2O_2 см. описание получения Li_2O_2 (стр. 460).

Свойства. Устойчивее, чем окиси других щелочных металлов; начинает возгоняться при температуре ниже 1000°; плавится при температуре выше 1625°. С водой взаимодействует менее энергично, чем соответствующие окиси. *D* 2,00 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу флюорита (тип *C*1).

Литература. Zintl E., Harder A., Dauth B., Z. Elektrochem., **40**, 588 (1934).

ОКИСЬ НАТРИЯ

I. $$5NaN_3 + NaNO_3 = 3Na_2O + 8N_2$$
$$325{,}10 \quad 85{,}01 \quad 185{,}97 \quad 224{,}16$$

Получить чистую окись натрия путем непосредственного окисления не удается, так как одновременно образуется и перекись натрия, которая лишь с трудом может быть восстановлена избытком натрия до Na_2O. Цинтль и Баумбах рекомендуют следующую методику получения чистой окиси натрия Na_2O.

Никелевую лодочку *1* (рис. 232) выстилают слоем чистого азида натрия (о получении его см. стр. 462); в нее помещают тонкоизмельченную смесь $NaNO_3$, очищенного перекристаллизацией и высушенного при 200° с приблизительно в 5,5 раза бо́льшим по весу количеством NaN_3, и затем ее медленно нагревают до 200° при помощи электрической печи в трубке из тугоплавкого стекла *2* в вакууме, достигаемом при действии ртутного насоса. После того как реакционная масса уже не будет содержать адсорбированной ею влаги, температуру медленно повышают до 270—290° (при слишком быстром нагревании наступает внезапное выделение газов). При этом происходит разложение азида и смесь солей приобретает темносерый цвет. Кран, ведущий к насосу, при необходимости закрывают так, что по манометру *3* можно сле-

дить за течением реакции. Временная окраска в коричневый цвет (образование нитрита) исчезает при более высокой температуре. После прекращения выделения азота температуру повышают до 350°. В конце концов избыток натрия отгоняют при 350—400° в вакууме. Никелевая трубка *4* защищает стекло от действия на него паров натрия. Перед охлаждением зеркало

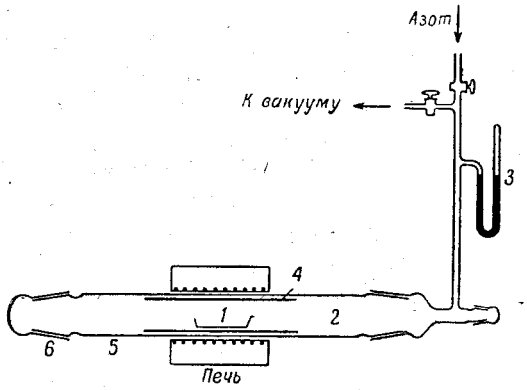


Рис. 232. Получение окиси натрия.

1—никелевая лодочка; *2*—трубка из тугоплавкого стекла; *3*—ртутный манометр; *4*—никелевая трубка; *5*—область образования натриевого зеркала; *6*—шлифованный конец трубки *2*.

натрия, образовавшееся в нижней части трубки в области *5*, отгоняют пламенем горелки, чтобы при удалении лодочки к ней не пристали частицы натрия. Печь при удалении натрия должна еще оставаться включенной, чтобы на Na_2O в лодочке не конденсировался металлический натрий. Удаление лодочки с препаратом осуществляют через шлифованный конец *6* трубки *2* и, разумеется, при строгом исключении доступа воздуха. Получение 0,3—0,5 *г* Na_2O продолжается 3—5 час. Выход из расчета на $NaNO_3$—количественный.

II. $$\underset{40,01}{NaOH} + \underset{23,00}{Na} = \underset{61,99}{Na_2O} + \underset{1,01}{^1/_2H_2}$$

Таким путем можно получить, согласно Клеменцу, Офнеру и Вирту, в один прием до 8 *г* Na_2O в никелевом тигле. Последний находится в трубке из тугоплавкого стекла (пирекс), закрытой снизу, а сверху присоединенной при помощи соответствующего пришлифованного соединения к вакуумной установке и к длинному манометру. Для реакции берут смесь из гранулированного NaOH и кусочков металлического натрия. Ввиду того что NaOH обыкновенно содержит несколько процентов воды, для реакции отвешивают соответственно несколько большее количество натрия. Реакция начинается при 300—320°. Образующийся водород в процессе реакции откачивают насосом до давления 30—40 *мм* рт. ст. Наконец небольшой избыток натрия отгоняют в высоком вакууме. Продукт реакции должен быть чисто белым; в среднем он состоит из 96% Na_2O, 2% NaOH и 2% Na_2CO_3 и лучше всего может сохраняться в безводном бензоле.

Свойства. Белый продукт, имеющий вид тонкого порошка. *D* 2,39 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу флюорита (тип *C*1). Относительно устойчивости различных материалов для изготовления тиглей по отношению к расплавленным Na_2O и Na_2O_2 см. E. G. Bunzel, E. J. Kohlmeyer, Z. anorg. Chem., 254, 4 (1947). По данным этих авторов, из числа чистых окислов, применяемых для изготовления тиглей, относительно более устойчивыми являются Al_2O_3 и NiO.

Литература. I. Zintl E., v. Baumbach H. H., Z. anorg. Chem., 198, 88 (1931).

II. Klemenc A., Ofner G., Wirth H., Z. anorg. Chem., 265, 221 (1951).

ОКИСЬ КАЛИЯ

$$\underset{78,20}{2K} + \underset{16,00}{^1/_2O_2} = \underset{94,20}{K_2O}$$

Согласно Цинтлю, Хардеру и Дауту, K_2O можно проще всего получить следующим образом.

Металлический калий для удаления труднолетучих нефтяных масел несколько раз переплавляют под ксилолом, очищают его двукратной перегонкой из тугоплавкой трубки при помощи насоса от примеси газов и затем отфильтровывают в высоком вакууме через капилляр в лодочку из стекла супремакс. Над слабо нагретым металлом, вполне сохранившим свою блестящую поверхность, пропускают несколько раз небольшими порциями тщательно очищенный сухой воздух. Образующаяся окись имеет вид мелкого порошка и, как губка, впитывает еще неизмененный металл, расплавленный благодаря теплоте реакции. Получается комок мшистого образования с металлическим блеском. Таким путем окисляют только часть калия (во избежание образования перекиси) и затем отгоняют избыток металла в высоком вакууме при 350°. В лодочке остается окись калия, не содержащая перекиси, по меньшей мере, 99,5%-ной чистоты.

Свойства. Рыхлый, при нагревании желтый, при комнатной температуре белый порошек. На воздухе расплывается. Бурно взаимодействует с водой; при 350—400° диспропорционируется с образованием K_2O_2+K. *D* 2,33 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу флюорита (тип. *C*1).

Литература. Zintl E., Harder A., Dauth B., Z. Elektrochem., **40**, 588 (1934); Rengade E., C. R., **144**, 754 (1907).

ОКИСЬ РУБИДИЯ

I. $$2Rb + {}^1/_2O_2 = Rb_2O$$
$$170{,}96 \quad 16{,}00 \quad 186{,}96$$

Rb_2O получают, по Хельмсу и Клемму, методом, аналогичным описанному методу получения K_2O при взаимодействии металла с недостаточным (во избежание образования перекиси) количеством газообразного кислорода в приборе из иенского стекла с последующей перегонкой избытка металла.

II. $$2Rb + HgO = Rb_2O + Hg$$
$$170{,}96 \quad 216{,}61 \quad 186{,}96 \quad 200{,}61$$

При взаимодействии металла с недостаточным (по сравнению с теоретически требуемым) количеством HgO также можно получить Rb_2O. Для этого во избежание слишком бурного течения реакции необходимо перегонять пары металла к HgO небольшими порциями. После 12-часового нагревания металла при 200° избыток рубидия и образовавшуюся ртуть отгоняют в высоком вакууме при температуре около 200°. В остатке получают Rb_2O.

Свойства. На холоду бесцветный, при нагревании желтый порошок. На свету разлагается, окрашиваясь в темный цвет. С водой бурно взаимодействует. Выше 400° диспропорционируется с образованием Rb_2O_2+Rb. *D* 3,72 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу флюорита (*C*1).

Литература. Helms A., Klemm W., Z. anorg. Chem., 242, 33 (1939); Rengade E., C. R., **144**, 754 (1907).

ОКИСЬ ЦЕЗИЯ

$$2Cs + {}^1/_2O_2 = Cs_2O$$
$$265{,}82 \quad 16{,}00 \quad 281{,}82$$

Для получения чистой Cs_2O реакция цезия с HgO, по данным Хельмса и Клемма, непригодна. По методу, аналогичному методу получения K_2O и Rb_2O, металлический цезий подвергают неполному окислению и отгоняют избыток металла при 200° в высоком вакууме. При охлаждении следует обращать внимание на то, чтобы металлический цезий не мог обратно продиффундировать в Cs_2O.

Брауер описал прибор для получения Cs_2O, изображенный на рис. 233. Лодочка *1* из иенского стекла имеет вид туфли и может вмещать жидкий цезий, находясь как в горизонтальном, так и в вертикальном положении. В установленную горизонтальную открытую у пришлифованного конца трубку вводят в токе азота ампулу, содержащую отвешенное количество чистого цезия и укрепленную на проволоке. На кончик ампулы предварительно наносят царапину и вводят его в соприкосновение с нагретой палочкой. После этого кончик капилляра легко можно обломить. Его обламывают в токе азота внутри трубки *3* по линии, обозначенной пунктиром, и удаляют. Затем трубку устанавливают

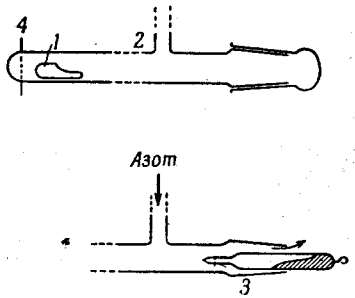


Рис. 233. Получение окиси цезия.
1—лодочка из иенского стекла; *2*—охлаждаемый участок трубки; *3*—линия разлома кончика капилляра; *4*—линия отреза дна трубки.

вертикально, подвешивают в ней ампулу, закрывают трубку пришлифованным колпачком, после чего в приборе создают вакуум и цезий осторожно расплавляют и переливают в лодочку. По охлаждении пустую ампулу вынимают в токе азота и снова взвешивают. При помощи газовой бюретки (со ртутью в качестве запорной жидкости) отмеривают достаточное количество электролитического кислорода для окисления внесенной навески цезия до Cs_2O. Этот кислород впускают в реакционную трубку через короткую капиллярную соединительную трубку, из которой заранее так же, как и из реакционного сосуда, предварительно тщательно удаляют насосом воздух. При этом газы проходят через небольшую охлаждаемую до очень низкой температуры петлю для конденсации ртути и воды. Кислород, полученный электролизом, пропускают для очистки перед его использованием через ватный фильтр, покрытый палладием асбест, нагретый до 400°, и через охлажденную до весьма низкой температуры ловушку.

При соприкосновении кислорода с цезием тотчас же начинается окисление. Во избежание слишком энергичной реакции трубку охлаждают и кислород пропускают лишь небольшими порциями. Препарат окрашивается в коричнево-черный цвет и сначала расплавляется, но при продолжении окисления снова затвердевает. Для

лучшего проведения реакции окисления в жидком состоянии его больше не охлаждают; иногда даже приходится его подогревать; однако при этом не следует допускать испарения цезия. Наконец, избыток цезия медленно отгоняют при горизонтальном положении трубки при помощи надвинутой на нее печи и конденсируют его в трубке на участке *2*, который может быть охлажден сухим льдом, находящимся в картонной коробочке. Отрезав по линии *4* от трубки ее дно, лодочку, содержащую чистую Cs_2O, переносят в атмосфере азота в другой сосуд.

Свойства. Cs_2O окрашена в оранжевый цвет, при действии света темнеет. Согласно Хельмсу и Клемму, Cs_2O образует переплетенные в виде войлока иглы, согласно Брауеру—мягкие листочки со спайностью по плоскости основания. *D* 4,68 (рентгенографически). Кристаллизуется, по всей вероятности, по типу CdJ_2 (тип *C* 6). Плавится при температуре около 490° (с разложением). На воздухе расплывается, с водой бурно реагирует, воспламеняясь; со спиртом реагирует менее энергично.

Литература. Helms A., Klemm W., Z. anorg. Chem., 242, 33 (1939); Brauer G., ibid., 255, 119 (1947); Rengade E., C. R., 144, 753 (1907); Ann. Chim. Phys., (8) 11, 384, 388 (1907).

ПЕРЕКИСЬ ЛИТИЯ И ПЕРЕКИСЬ НАТРИЯ
Li_2O_2 и Na_2O_2

ПЕРЕКИСЬ ЛИТИЯ

$$2LiOH + H_2O_2 = Li_2O_2 + 2H_2O$$
$$47{,}90 \quad 34{,}02 \quad 45{,}88 \quad 36{,}04$$

Для получения Li_2O_2, по Пьеррону, к насыщенному раствору LiOH в 95%-ном спирте прибавляют при кипячении теоретически необходимое количество пергидроля, после чего декантируют раствор с осадка, дважды подвергают осадок кипячению по 30 мин. с 95%-ным спиртом, отделяют его и в течение ночи высушивают в вакууме над P_2O_5. Препарат содержит 99,4% Li_2O_2. Взяв в реакцию 10 *г* LiOH, получают выход 5—6*г* Li_2O_2; однако литий, оставшийся в примененном спирте, может быть снова использован при повторной реакции.

Из Li_2O_2 можно легко получить весьма чистую Li_2O; Li_2O_2, которая при использовании для этой цели может без всякого вреда содержать и Li_2O, нагревают в трубке из стекла пирекс до 300°. При этом образуется с теоретическим выходом порошкообразная, совершенно белая чистая Li_2O.

Свойства. *D* 2,14. Кристаллизуется, вероятно, подобно галогенидам одновалентной ртути, по типу $D3_1$.

ПЕРЕКИСЬ НАТРИЯ

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$
$$46{,}00 \quad 32{,}00 \quad 78{,}00$$

Для получения Na_2O_2 можно рекомендовать сначала окислить металлический натрий до Na_2O в атмосфере, содержащей меньше кислорода, чем в воздухе, и затем уже окислить Na_2O до Na_2O_2 в атмосфере, содержащей более значительное сравнительно с воздухом количество кислорода, при температуре 200—350°. При измельчении Na_2O, проводимом в целях обеспечения большей полноты реакции, перед ее дальнейшим окислением необходимо позаботиться о том, чтобы из воздуха к препарату не проникла влага.

Свойства. Na_2O_2 окрашена в желтоватый цвет. Т. пл. 460° (плавится без разложения). При взаимодействии с водой образуется H_2O_2. При температуре красного каления разлагается с выделением кислорода. *D* 2,47. Кристаллизуется, вероятно, по типу, сходному с типом кристаллов галогенидов одновалентной ртути (тип $D3_1$).

Литература. Pierron P., Bull. soc. chim. France (5), 6, 235 (1939); Fehér F., Angew. Chem., 51, 497 (1938); Roessler, Hasslacher Chem. Co., Англ. пат. 264724 (1926).

ПЕРЕКИСЬ КАЛИЯ (РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ) [ДВУОКИСЬ КАЛИЯ (РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ)]
KO_2, RbO_2 и CsO_2

$$K(Rb, \quad Cs) + O_2 = KO_2(RbO_2, \quad CsO_2)$$
$$39{,}10\ (85{,}48;\ 132{,}91) \quad 32{,}00 \quad 71{,}10\ (117{,}48;\ 164{,}91)$$

По Клемму, Содоману и Хельмсу и Клемму, лучшим методом получения KO_2, RbO_2 и CsO_2 является окисление щелочных металлов, растворенных в жидком аммиаке, кислородом, пропускаемым в этот раствор при температуре от —30 до —50°. При этом вначале образуются светложелтые, затем окрашенные в темножелтый цвет промежуточные продукты и, наконец, желтые перекиси. Для достижения полного окисления пропускание кислорода продолжают еще в течение приблизительно половины дня. Затем испаряют аммиак в токе кислорода и, наконец, нагревают препарат в течение короткого времени несветящим пламенем в вакууме, достигаемом при помощи масляного насоса. Препараты содержат почти теоретическое количество кислорода.

Свойства. Желтые вещества; водой разлагаются с выделением кислорода; кристаллизуются по типу CaC_2 (тип *C* 11).

Перекись	*D* (рентгенографически)	Т. пл., °С	Давление кислорода, *мм*
KO_2	2,14	380	30 (198°), 146 (304°), 540 (592°)
RbO_2	3,06	412	2 (284°), 84 (612°)
CsO_2	3,80	432	1 (510°), 51 (700°)

Литература. Klemm W., Sodomann H., Z. anorg. Chem., 225, 273 (1935); Helms A., Klemm W., ibid., 241, 97 (1939); Joannis A., C. R., **116**, 1370 (1893); Kraus Ch. A., Parmenter E. F., J. Am. Chem. Soc., 56, 2384 (1934).

ГИДРООКИСЬ ЛИТИЯ

LiOH·H_2O, LiOH

$$\underset{109,95}{Li_2SO_4} + \underset{315,54}{Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O} = \underset{83,94}{2LiOH \cdot H_2O} +$$
$$+ \underset{233,43}{BaSO_4} + \underset{108,12}{6H_2O}$$

$$\underset{41,97}{LiOH \cdot H_2O} = \underset{23,95}{LiOH} + \underset{18,02}{H_2O}$$

Для получения гидроокиси лития сначала смешивают, согласно Бернсу, эквивалентные водные растворы Li_2SO_4 и $Ba(OH)_2$, фильтруют и фильтрат упаривают в платиновой чашке в вакууме. Раствор проявляет значительную склонность к пересыщению; лишь через 3 недели появляются большие игольчатые кристаллы моногидрата LiOH·H_2O.

По де-Форкрану, измельченный в порошок моногидрат при многодневном высушивании в вакууме над P_2O_5 превращается в LiOH. Обезвоживание может быть также проведено и путем медленного нагревания моногидрата до 140° в серебряной лодочке в токе чистого водорода. При быстром повышении температуры препарат плавится при 445° и превращается в гидрат состава 8LiOH·H_2O, который трудно поддается дальнейшему обезвоживанию. При 660—780° это соединение теряет всю воду, образуя Li_2O.

Свойства. LiOH: белое, просвечивающее вещество, менее гигроскопичное, чем NaOH; т. пл. 462°; D 1,46; кристаллизуется по типу B 10. LiOH·H_2O; раствор, насыщенный при 25°, содержит 7,15 Li_2O; D 1,51; кристаллизуется по типу B36.

Литература. Barnes E., J. Chem. Soc. (London), **1931**, 2605; De Forcrand, C. R., **146**, 802 (1908).

ГИДРООКИСИ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

RbOH, CsOH

$$\underset{267,03}{Rb_2SO_4}\ (\underset{(361,89)}{Cs_2SO_4}) + \underset{171,38}{Ba(OH)_2} =$$
$$= \underset{204,98}{2RbOH}\ (\underset{(299,84)}{CsOH}) + \underset{233,43}{BaSO_4}$$

По Бернсу, для получения RbOH и CsOH смешивают эквивалентные водные растворы Rb_2SO_4, Cs_2SO_4 и $Ba(OH)_2$, фильтруют и упаривают фильтрат в платиновой чашке в вакууме над твердым KOH и, наконец, медленно нагревают остаток в серебряной лодочке в токе сухого водорода, не содержащего CO_2, до 300°.

По Хевеши, для очистки от последних, упорно удерживающихся следов воды через расплавленный сырой продукт реакции пропускают тщательно очищенный и высушенный азот, пользуясь при этом тонкой серебряной трубочкой.

По Уинслоу, Либгафскому и Смиту, чистые RbOH и CsOH можно получить путем электролиза растворов хлоридов по амальгамному методу в установке, состоящей из нескольких ячеек.

Гидроокиси могут быть далее переведены в азиды, хроматы, иодиды.

Свойства. Белые кристаллические, очень гигроскопичные вещества. Т. пл. 301°, соответственно 272,3°. Точки превращения энантиотропных форм 245°, соответственно 223°. Насыщенные водные растворы содержат при 30° 65,56% Rb_2O, соответственно 70,63% Cs_2O. Растворимы в спирте. D 3,20, соответственно 3,675.

Литература. v. Hevesy G., Z. phys. Chem., 73, 667 (1910); Winslow A. F., Liebhafsky H. A., Smith H. M., J. Phys. Coll. Chem., 51, 967.

НИТРИД ЛИТИЯ

Li_3N

$$\underset{20,82}{3Li} + \underset{14,01}{^1/_2N_2} = \underset{34,83}{Li_3N}$$

По Цинтлю и Брауеру, куски чистого лития, необходимые для получения Li_3N, очищают в атмосфере аргона до появления чистой металлической поверхности, помещают их без допуска воздуха в описанный Цинтлем и Вольтерсдорфом прибор (рис. 234) и азотируют. На рисунке изображен тигель *1* из двуокиси циркония, покрытый слоем расплавленного фторида лития (т. пл. 840°). Такие тигли в противоположность большинству керамических и металлических материалов, применяемых для изготовления посуды, вполне устойчивы по отношению к жидкому литию до 800° и дают возможность получения из металла чистых соединений лития. Тигель *1* помещают в железный защитный тигель *2* в трубке *3*, изготовленной из массы с большим содержанием глинозема (масса Пифагора). К этой трубке прикреплена при помощи сургуча стеклянная насадка *4*. Место прикрепления охлаждают свинцовым змеевиком с про-

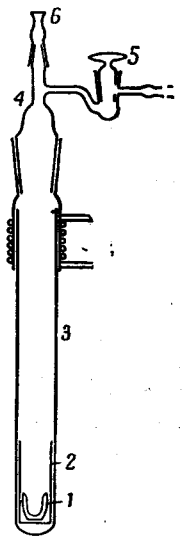


Рис. 234. Получение нитрида лития.

1—тигель из ZrO_2, выстланный LiF; *2*—железный защитный тигель; *3*—трубка из высокоглиноземистой массы; *4*—стеклянная насадка; *5*—кран; *6*—плоскопараллельное стеклянное окошко.

точной водой. Через кран *5* можно откачивать из прибора воздух или впускать в него газ. Прикрепленное сургучом окошечко *6* позволяет наблюдать за содержащейся в тигле массой.

Для получения возможно более крупных кристаллов нитрида наиболее благоприятной температурой начала азотирования является температура 400°; эту температуру постепенно повышают до 800° и при этом разбавляют тщательно очищенный и высушенный азот приблизительно 20 объемн. % аргона.

Свойства. Рубиново-красные просвечивающие кристаллики, разлагающиеся при действии влаги с выделением аммиака. D 1,28 (рентгенографически). Кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. Zintl E., Brauer G., Z. Elektrochem., **41**, 102 (1935); Zintl E., Woltersdorf G., ibid., **41**, 876 (1935).

АЗИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

$$Na_2CO_3\ (K_2CO_3,\ Rb_2CO_3,\ Cs_2CO_3) + 2HN_3 =$$
106,00 (138,21, 230,97, 325,83) 86,06

$$= 2NaN_3\ (KN_3,\ RbN_3,\ CsN_3) + H_2O + CO_2$$
130,04 (162,24 255,00 349,86) 18,02 44,01

По Зурману и Клузиусу, для получения необходимой для синтеза азидов азотистоводородной кислоты в круглодонной колбе из иенского стекла емкостью 300 *мл* с пришлифованной пробкой обрабатывают NaN_3 и вычисленным количеством 6%-ной H_2SO_4. К шейке колбы припаивают боковую дестилляционную трубку достаточной длины таким образом, чтобы брызги жидкости не могли перебрасываться при перегонке. Трубку погружают в платиновую чашку, наполненную раствором карбоната щелочного металла (о получении чистых карбонатов щелочных металлов см. стр. 463), чтобы до конца связать перегоняющуюся HN_3. Для обеспечения полного превращения карбоната в азид в реакцию вводят HN_3 в избытке. По окончании реакции раствор азида щелочного металла упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. При охлаждении процессу кристаллизации дают протекать при помешивании раствора, чтобы по возможности избежать образования в кристаллах включений маточного раствора. После многочасового стояния кристаллическую кашеобразную смесь отсасывают в платиновом тигле Гуча от маточного раствора и слегка промывают небольшими количествами дестиллированной воды. Кристаллы высушивают в сушильном шкафу при температуре около 80°, после чего сохраняют до употребления в эксикаторе над P_2O_5. Во избежание загрязнения препарата пробку колбы и крышку эксикатора не следует смазывать.

Свойства. NaN_3: разлагается без плавления при 275°; растворимость при 17° 41,7 *г* на 100 *г* воды и 0,315 *г* на 100 *г* абсолютного спирта при 16°; нерастворим в эфире; D 1,838 (рентгенографически); кристаллизуется по типу $F5_1$.

KN_3: т. пл. 343°; температура разложения 355°, растворимость при 0° 41,4 *г*, при 17° 49,6 *г* и при 100° 105,7 *г* на 100 *г* воды и 0,137 на 100 *г* абсолютного спирта при 16°; нерастворим в эфире; D 2,045 (рентгенографически); кристаллизуется по типу $F5_2$.

RbN_3: т. пл. 321°; температура разложения 395° (в кварцевой трубке); растворимость при 16° 107,1 *г* на 100 *г* воды и 0,182 *г* на 100 *г* абсолютного спирта; нерастворим в эфире; D 2,788; кристаллизуется, вероятно, по типу $F5_2$.

CsN_3: т. пл. 326°; температура разложения 390° (в кварцевой трубке); растворимость при 16° 307,4 *г* на 100 *г* воды и 1,037 *г* на 100 *г* абсолютного спирта; нерастворим в эфире.

Литература. Suhrmann R., Clusius K., Z. anorg. Chem., **152**, 52 (1926).

ФОСФИДЫ, АРСЕНИДЫ, АНТИМОНИДЫ И ВИСМУТИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Синтез из элементов

Элемент	+ P 31,0	+ As 74,9	+ Sb 121,8	+ Bi 209,0
3Li 20,8	Li_3P 51,8	Li_3As 95,7	Li_3Sb 142,6	Li_3Bi 229,8
3Na 69,0	Na_3P 100,0	Na_3As 143,9	Na_3Sb 190,7	Na_3Bi 278,0
3K 117,3		K_3As 192,2	K_3Sb 239,0	K_3Bi 326,3

По Брауеру и Цинтлю, фосфиды, арсениды, антимониды и висмутиды лития, натрия и калия получают следующим способом.

Исходные вещества. Щелочные металлы очищают от корок под легколетучим бензином и затем очищают от бензина в высоком вакууме; красный фосфор получают из свежеперегнанного совершенно сухого желтого фосфора при длительном нагревании при 275°; мышьяк возгоняют в токе азота; для реакции пользуются самыми чистыми препаратами сурьмы и висмута (см. также соответствующие разделы этой книги).

Li_3P, Li_3As, Li_3Sb и Li_3Bi

Для получения Li_3P и Li_3As в тиглях из двуокиси циркония, покрытых LiF и герметически вмазанных в железные тигли (см. Нитрид лития), сплавляют литий с красным фосфором, соответственно литий с мышьяком при 680°, соответственно при 800°. Образовавшийся красно-бурый Li_3P и коричнево-черный Li_3As отличаются большой чистотой; их переносят при тщательной защите от действия воздуха из тиглей в стеклянные сосуды с притертыми стеклянными пробками и сохраняют в атмосфере аргона.

Для получения Li_3As и Li_3Sb к суспензии свежеизмельченного в порошок мышьяка, соответственно сурьмы в безводном жидком аммиаке, прибавляют по порциям раствор лития в абсо-

лютно сухом аммиаке. При взбалтывании происходит реакция; конец ее устанавливают по синей окраске жидкости, вызываемой небольшим избытком лития. После этого отгоняют аммиак и удаляют последние его следы путем откачки насосом. В остатке оказывается порошкообразный коричневый Li_3As, отличающийся высокой чувствительностью к кислороду воздуха (Li_3As необходимо сохранять в атмосфере чистого азота или аргона), соответственно порошкообразный сине-зеленый β-Li_3Sb, который приобретает более крупную зернистость при нагревании до 650°. При быстром охлаждении в атмосфере аргона расплавленной массы (т. пл. между 1150 и 1300°) в толстостенных сварных железных тиглях образуется другая модификация α-Li_3Sb.

Li_3Bi получают, по Цинтлю и Брауеру, путем сплавления вычисленных количеств лития и висмута в узких высоких (наполненных аргоном) железных тиглях, закрываемых путем приварки к ним железных пробок. Продукт реакции медленно охлаждают (см. также гл. III, раздел «Интерметаллические соединения»).

Na_3P, Na_3As, Na_3Sb и Na_3Bi

Na_3P образуется при сплавлении вычисленных количеств натрия и красного фосфора в тигле Таммана из спекшегося корунда, герметически вмазанного в железный тигель, в защитной атмосфере аргона.

Для получения Na_3As пары натрия пропускают над нагретым мышьяком. В эвакуированной трубке из тугоплавкого стекла находится в железной лодочке натрий, а в лодочке из спекшегося корунда—порошок мышьяка. При помощи небольшой подвижной электрической трубчатой печи натрий отгоняют при 350—450° и пары его пропускают над нагретым до 180—200° мышьяком. При этом мышьяк полностью превращается в коричнево-фиолетовый Na_3As. Нагреванием до 450° в высоком вакууме избыток натрия удаляют из прибора.

Na_3Sb и Na_3Bi получают сплавлением вычисленных количеств компонентов в узких высоких, наполненных аргоном и закрытых железными привариваемыми пробками железных тиглях при температуре на 50—100° выше их точек плавления (856 и 775°) (см. также раздел «Сплавы и интерметаллические соединения», стр. 841). После медленного охлаждения из тиглей в атмосфере защитного газа извлекают шпателем их содержимое. Оно состоит из очень хрупких веществ, окрашенных в синевато-серый или фиолетово-серый цвет и отличающихся слабым металлическим блеском.

K_3As, K_3Sb и K_3Bi

K_3As получают аналогично Na_3P при 800° в виде очень хрупкого вещества с зеленоватым металлическим блеском.

K_3Sb и α-K_3Bi получают аналогично соответствующим соединениям натрия (т. пл. K_3Sb 812°, т. пл. K_3Bi 671°). Они представляют собой очень хрупкие вещества с зелено-желтым блеском и напоминают по своему виду кристаллы фуксина. (β-K_3Bi устойчив лишь при температуре выше 280°.)

Свойства. β-Li_3Sb и Li_3Bi кристаллизуются по типу DO_3, остальные соединения по типу DO_{18} (тип Na_3As). D Li_3P 1,43 (рентгенографически); Li_3As 2,42; α-Li_3Sb 2,96; β-Li_3Sb 3,29; Li_3Bi 5,03; Na_3P 1,74; Na_3As 2,36; Na_3Sb 2,67; Na_3Bi 3,70; K_3As 2,14; K_3Sb 2,35; K_3Bi 2,98.

Литература. Brauer G., Zintl E., Z. phys. Chem., (B) **37**, 323 (1937); Zintl E., Brauer G., Z. Elektrochem., **41**, 297 (1935).

КАРБИДЫ НАТРИЯ И ЛИТИЯ

Na_2C_2, Li_2C_2

$$2Na\ (Li) + 2C_2H_2 = 2NaHC_2(LiHC_2) + H_2$$
$$46{,}00\ (13{,}88) \quad 52{,}08 \quad 96{,}06\ (63{,}94) \quad 2{,}02$$

$$2NaHC_2(LiHC_2) = Na_2C_2(Li_2C_2) + C_2H_2$$
$$96{,}06\ (63{,}94) \quad 70{,}01\ (37{,}90) \quad 26{,}04$$

По Антропофу и Мюллеру, для получения Na_2C_2 действуют ацетиленом на натрий, растворенный в жидком аммиаке. Образующийся при этом в первую очередь ацетилид натрия выделяет в вакууме при 145° ацетилен и переходит в Na_2C_2, выпадающий в виде чисто белого продукта с содержанием 1,3—3,0% неразложившегося ацетилида.

Получаемый таким же способом карбид лития всегда содержит еще 20% ацетилида даже в тех случаях, когда ацетилид нагревают в вакууме до температуры разложения карбида (около 300°).

Свойства. Na_2C_2: очень гигроскопичное вещество; D 1,575. Li_2C_2: белое, кристаллическое, разлагающееся при взаимодействии с водой вещество; D 1,65.

Литература. v. Antropoff A., Müller J. Fr., Z. anorg. Chem., **204**, 306 (1932); Masdupuy E., Gallais F., C. R., **232**, 1837 (1951).

КАРБОНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НАИВЫСШЕЙ ОЧИСТКИ

Для очистки продажного или полученного путем переработки минералов карбоната лития по Цинтлю, Хардеру и Дауту, его растворяют в уксусной кислоте, после чего осаждают кальций щавелевокислым аммонием, магний—баритовой водой и из фильтрата удаляют барий

серной кислотой. Отделенный от осадка раствор выпаривают, остаток для удаления солей аммония слабо прокаливают и растворяют в соляной кислоте. Затем осаждают перегнанным карбонатом аммония чистый Li_2CO_3.

Для получения чистых Na_2CO_3, K_2CO_3, Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3, по Зурману и Клузиусу, исходят из чистых хлоридов щелочных металлов. Эти хлориды в пропаренных сосудах из иенского стекла переводят в нитраты путем обработки избытком азотной кислоты. После удаления хлора эти нитраты обрабатывают в платиновой чашке четырехкратным количеством кристаллической щавелевой кислоты и, наконец, превращают их путем прокаливания в чистые карбонаты. При таком методе получения не приходится пользоваться каким-либо соединением постороннего металла, который мог бы вызвать загрязнение препарата.

Свойства. Li_2CO_3: мол. вес 73,9; бесцветные моноклинные кристаллы; т. пл. 735°; т. кип. 1200°; растворимость при 0° 1,54; при 20° 1,33 и при 100° 0,73 *г* Li_2CO_3 на 100 *г* воды; *D* 2,1. Na_2CO_3: мол. вес 106,0; точка перехода 450°; т. пл. 860°; растворимость при 20° (гидрата $Na_2CO_3\ 10H_2O$) 21,58 *г*; при 35° гидрата $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ 49,25 *г*; при 75° гидрата $Na_2CO_3 \cdot H_2O$) 45,88 *г* на 100 *г* воды; давление пара CO_2 при 700° 1 *мм* рт. ст; *D* 2,53.

K_2CO_3: мол. вес 138,2; точка перехода 140°; т. пл. 891°; гигроскопичное вещество; растворимость при 0° 105 *г*, при 20° 112 *г* и при 100° 156 *г* на 100 *г* воды; давление пара CO_2 при 950° 1,2 *мм* рт. ст.; *D* 2,43.

$RbCO_3$: мол. вес 231,0; т. пл. 837°; при плавлении действует на платину; очень гигроскопичен; растворимость в воде при 20° 69,01 *г* на 100 *г* (насыщенный раствор); растворимость в абсолютном спирте при 19° 0,74 *г* на 100 *г* спирта; давление пара CO_2 при 740° 2 *мм* рт. ст., при 900° 10 *мм* рт. ст.

Cs_2CO_3: мол. вес 325,8; плавится при красном калении; на воздухе расплывается; растворимость в воде при 20°—насыщенный раствор, 72,34%-ный по отношению к Cs_2CO_3; растворимость в абсолютном этиловом спирте при 19° 11,1 *г* Cs_2CO_3 на 100 *г* спирта, при температуре кипения спирта 20,1 *г*; давление пара CO_2 при 610° 2 *мм* рт. ст., при 1000° 44 *мм* рт. ст.

Литература. Zintl E., Harder A., Dauth B., Z. Elektrochem., **40**, 588 (1934); Suhrmann R., Clusius K., Z. anorg. Chem., 152, 52 (1926).

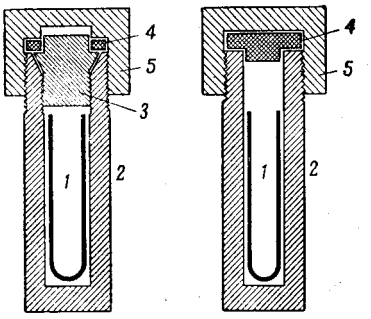
СИЛИЦИДЫ И ГЕРМАНИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

NaSi, KSi, RbSi, CsSi, NaGe, KGe, RbGe, CsGe

Синтез из элементов

Элемент		+Si 28,1		+ Ge 72,6	
Na	23,0	NaSi	51,1	NaGe	95,6
K	39,1	KSi	67,2	KGe	111,7
Rb	85,5	RbSi	113,5	RbGe	158,1
Cs	132,9	CsSi	161,0	CsGe	205,5

Силициды и германиды щелочных металлов очень чувствительны по отношению к действию

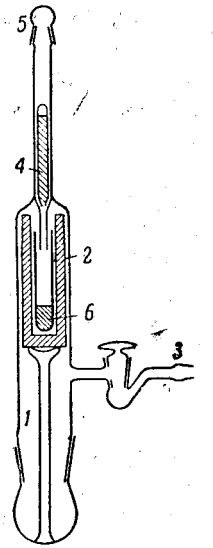


а *б*

Р и с. 235. Железные баллоны для получения силицидов и германидов щелочных металлов.

а—для соединений рубидия и цезия; *б*—для соединений натрия и калия. *1*—корундовый тигель; *2*—железный баллон; *3*—железный конус; *4*—кольцевая медная прокладка; *5*—навинчивающаяся железная крышка.

влаги. По Гоману, их синтез осуществляют в корундовых тиглях, помещенных в наполненные аргоном герметически закрытые железные баллоны (рис. 235, *а* и *б*). Предварительно хорошо прокаленный корундовый тигель *1* с внесенным в него незначительным количеством (доля грамма) тонко перетертого в агатовой ступке кремния (германия) устанавливают в железный баллон *2*, который ставится на поршень *1* (рис. 236) прибора для перенесения щелочного металла, сконструированного из иенского стекла. После осторожной откачки газов через трубку *3* (рис. 236) так, чтобы кремний, соответственно германий, не были распылены через кран трубки *3*, впускают аргон. В атмосфере аргона, выпускаемого через колпачок *5*, дают возможность заранее открытой в нижней части ампуле *4* (рис. 236) с щелочным металлом соскользнуть в несколько наклоненный прибор, снова надевают пришлифованный колпачок *5* и тотчас же производят откачку газов. После этого хорошо нагревают горел-



Р и с. 236. Прибор для перенесения силицидов и германидов щелочных металлов.

1—поршень из иенского стекла; *2*—железный баллон; *3*—трубка с краном; *4*—ампула с щелочным металлом; *5*—колпачок; *6*—тигель с кремнием или германием.

кой часть прибора у баллона *2* и затем путем одновременного нагревания пламенем горелки ампулы *4* дают возможность металлу (имеющемуся в 3—4-кратном избытке) вытечь в тигель с кремнием или германием. После охлаждения снова пропускают аргон в прибор для перенесения препарата, вынимают, сняв предварительно нижний пришлифованный колпачок, в сильной струе аргона баллон и прочно закрывают его железным конусом *3* (см. рис. 235) с кольцевой медной прокладкой (соответственно пластинкой) *4* и привинчивающейся крышкой *5*.

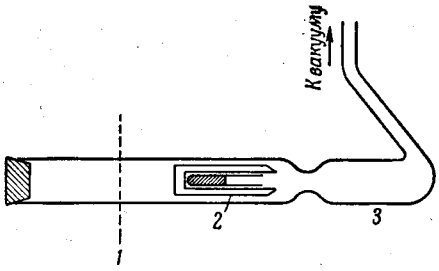


Рис. 237. Отгонка избытка щелочного металла от силицидов и германидов.

1—линия отреза конца трубки; *2*—железный баллон; *3*—сосуд для конденсации избытка щелочного металла.

После того как реакция в электрической печи закончится (см. ниже), открывают медленно охлажденный баллон. Для этого сначала надпиливают баллон на расстоянии почти 0,5 *мм* от крышки и затем отламывают ее при помощи тисков. Открытый баллон быстро вдвигают в токе инертного газа или азота в дестилляционную трубку (рис. 237). После кратковременной откачки газов снова впускают аргон и отпаивают трубку по линии, изображенной на рисунке пунктиром *1*. Наконец, с помощью электрической печи, надвинутой на баллон *2*, отгоняют в высоком вакууме избыток щелочного металла из препарата и конденсируют его в сосуде *3*; это может продолжаться в течение нескольких суток. Отрезав конец трубки *1*, баллон *2* вместе с корундовым тиглем вынимают в токе аргона. В случае необходимости препарат можно подвергнуть измельчению в установке без доступа воздуха и влаги, описанной Клеммом и Динкелакером (см. также раздел «Сплавы и интерметаллические соединения»).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СИНТЕЗОВ

Соединение	Благоприятная температура реакции, С°	Продолжительность реакции, сутки	Температура отгонки щелочных металлов, °С	Продолжительность отгонки щелочных металлов, сутки
NaSi	700	1—2	280—300	4
KSi	650	4—5	240—250	Несколько суток
RbSi	600	3—4	180—200	—
CsSi	600	3—4	150—180	—
NaGe	650—700	2	—	—
KGe	600	Несколько суток	—	—
RbGe				
CsGe				

Свойства силицидов. Очень чувствительны к действию влаги; активность возрастает от NaSi к CsSi; NaSi возгорается самопроизвольно лишь в состоянии рыхлого порошка; KSi возгорается самопроизвольно со взрывом; при взаимодействии с водой и разбавленными кислотами все четыре силицида разлагаются со взрывом; реакции с разбавленными щелочами протекают менее бурно.

NaSi: длинные иглы с металлическим блеском.

KSi: твердое, плохо кристаллизующееся вещество с темным блеском.

RbSi: небольшие, темные кристаллы.

CsSi: хрупкая, компактная масса и отдельные кристаллы цвета латуни.

Температуры разложения в высоком вакууме: NaSi 420°, KSi 360°, RbSi и CsSi от 350 до 360°. Продукты разложения. Na+Si, KSi_8, $RbSi_8$ и $CsSi_8$. См. дополнительные данные в таблице.

Свойства германидов. Чувствительны по отношению к воде, однако менее реакционноспособны, чем силициды. На воздухе разлагаются с образованием едкой щелочи и коричневого моногидрида германия $(GeH)_x$. В воде, разбавленных кислотах или разбавленных щелочах очень быстро наступает разложение, иногда с появлением небольшого пламени.

NaGe: небольшие, хорошо образованные иголочки с металлическим блеском.

KGe: рыхлое вещество темного цвета, не образует хорошо оформленных кристаллов.

RbGe: кристаллы бронзового цвета.

CsGe: красивые кристаллы глубоко черного цвета.

Температуры разложения в высоком вакууме: NaGe 480°, KGe 400—420°, RbGe и CsGe 390—410°. Продукты разложения: Na+Ge, KGe_4, $RbGe_4$ и $CsGe_4$.

Литература. Hohmann E., Z. anorg. Chem., **257**, 113 (1948); Dennis L. M., Skow N. A., J. Am. Chem. Soc., **52**, 2369 (1930); Zintl E., Kaiser H., Z. anorg. Chem., **211**, 120 (1933); Johnson W. C., Weatley A. C., ibid., **216**, 282 (1934); Klemm W., Dinkelacker F., ibid., **255**, 2 (1947).

МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО

О. ГЛЕМЗЕР и Г. ЗАУЕР

ЧИСТАЯ МЕДЬ

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$
$$79{,}54 \quad 22{,}4\ л \quad 63{,}54 \quad 18{,}02$$

Электролитическую медь растворяют в 30%-ной азотной кислоте и раствор выпаривают. Из нитрата при нагревании в электрической печи получают окись, которую прокаливают в течение 15 час. при 850°. Затем при низкой температуре (250—300°) проводят восстановление. В результате получают мелкораздробленную медь.

Другой метод получения. Чистую медь можно также получить из оксалата меди, путем его восстановления водородом [K. Fischbeck, O. Dorner, Z. anorg. Chem., 182, 228 (1928)]. Описание методики получения оксалата см. на стр. 474.

Свойства. Порядковый номер 29; атомн. вес 63,57; т. пл. 1084°; т. кип. 2595°; D_4^{20} 8,93. Кристаллизуется по типу *A*1.

Литература. Haraldsen H., Z. anorg. Chem., 240, 339 (1939).

Коллоидная медь

I. РАСТВОР

Разбавленный раствор гидразингидрата (1 : 2000) прибавляют к аммиачному раствору $CuSO_4$ (1:1000) в присутствии гуммиарабика. При нагревании получают гидрозоль, который тотчас же по изготовлении выливают в мешочек из пергаментной бумаги, предварительно вымоченной в течение долгого времени в воде, и подвергают диализу в течение четырех дней.

Свойства. Гидрозоль в отраженном свете имеет медно-красный цвет, а в проходящем свете кажется окрашенным в синий цвет. Без доступа воздуха в течение некоторого времени устойчив.

Литература. Gutbier A., Hofmeier G., Z. anorg. Chem., 44, 227 (1905).

II. ТВЕРДАЯ КОЛЛОИДНАЯ МЕДЬ

1 *г* коллоидной CuO (полученной из сульфата меди при его нагревании с щелочным раствором протальбиновой кислоты) растворяют вместе с протальбиновокислым натрием в 100 *мл* воды и обрабатывают несколькими каплями NH_4OH и небольшим избытком гидразингидрата. Реакция начинается на холоду и ускоряется при нагревании. Раствор выпаривают при нагревании и, наконец, в вакууме—досуха.

Другой метод получения. Синий гидрозоль меди обрабатывают свободной протальбиновой кислотой и затем осаждают коллоидную медь разбавленной серной кислотой, после чего ее высушивают в вакууме [C. Paal, W. Leuze, loc. cit.].

Свойства. Блестящие черные с переходом до темно-коричнево-красных цветов пленки или чешуйки. Растворима в воде.

Литература. Paal C., Leuze W., Ber. dtsch. chem. Ges., 39, 1545 (1906).

ГИДРИД МЕДИ

CuH

Получение гидрида меди осуществляют путем восстановления растворов солей меди действием фосфорноватистой кислоты.

В 300 *мл* воды растворяют 21 *г* H_3PO_2 и добавляют нагретую до 65° смесь раствора 25 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 100 *мл* воды с 20 *мл* 2 н. раствора H_2SO_4. После 24-часового стояния осадок отфильтровывают и промывают водой, спиртом и эфиром. Осаждение при этих условиях не будет количественным, но продукт получается сравнительно высокопроцентной концентрации.

Примесь незначительных количеств солей железа или галогенидных ионов мешает полноте осаждения.

Другие методы получения. CuH можно также получить осаждением раствора $CuSO_4$ действием гипофосфита натрия и серной кислоты при нагревании [W. Wagner, Österr. Chem. Ztg., 40, 425 (1937); D. Vorländer, F. Meyer, Liebigs Ann., 320, 143 (1902); Angew. chem., 62, 295 (1950); J. Chem. Soc. (London), 1949, 1940]. Твердый безводный CuH можно получить действием атомарного водорода на медь в виде пластины с шероховатой поверхностью. На меди получается синевато-белый налет [E. Pietsch, Z. Elektrochem., 39, 577 (1933)].

Свойства. Мол. вес 64,58. Вещество красно-бурого или шоколадно-коричневого цвета (в свежеосажденном

состоянии). В сухом состоянии сильно взрывчат; смоченный эфиром, потрескивает и поэтому не может считаться вполне безопасным веществом. На воздухе разлагается, подвергаясь окислению. При нагревании на воздухе воспламеняется, причем выделяющийся водород сгорает. Кристаллизуется по типу *B4* (расширенная решетка меди). Теплота образования 5,1 *ккал/моль*.

Литература. Neunhoeffer O., Nerdel F., J. prakt. Chem., **144**, 63 (1935); Hüttig G. F., Brodkorb F., Z. anorg. Chem., **153**, 235, 242 (1926).

ОДНОХЛОРИСТАЯ МЕДЬ [ХЛОРИД МЕДИ (I)]

CuCl

$$2CuSO_4 + 2NaCl + SO_2 + 2H_2O = 2CuCl + (5H_2O)$$

499,42 116,92 *22,4 л* 198,00

$$+ Na_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

142,06 196,18

В нагретый до 60—70° теплый водный раствор 50 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 24 *г* поваренной соли пропускают газообразную SO_2 до тех пор, пока количество выпадающей CuCl не будет больше увеличиваться. Осадок отфильтровывают с отсасыванием, промывают сначала сернистой кислотой и затем ледяной уксусной кислотой до тех пор, пока последняя не начнет стекать неокрашенной. Мокрый препарат нагревают в плоской чашке или на большом часовом стекле на водяной бане до тех пор, пока не исчезнет запах ледяной уксусной кислоты. Препарат сохраняют в хорошо закупоренной склянке.

Другие методы получения. $CuCl_2$ нагревают с глицерином до 150—200°. Смесь отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают в вакууме [B. K. Vaidya, Nature (London), **123**, 414 (1928)]. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ восстанавливают раствором Na_2SO_3 [«Неорганические синтезы», сб. II, Издатинлит, М., 1951, стр. 7]. Кристаллический $CuCl_2$ в растворе соляной кислоты восстанавливают листовой медью без доступа воздуха (пользуясь клапаном Бунзена) и выливают его в воду [M. Gröger, Z. anorg. Chem., 28, 160 (1901)].

1 часть $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 2 части NaCl и 1 часть медных стружек нагревают с 10 частями воды до полного обесцвечивания (пользуясь клапаном Бунзена). После выливания раствора в воду выкристаллизовывается CuCl [M. Denigés C. R., **108**, 567 (1889)].

Свойства. Мол. вес 99,03. Белое кристаллическое вещество, труднорастворимое в воде (при 25° 1,53 *г* на 100 *г* H_2O); в воде частично разлагается в соответствии с уравнением $Cu_2Cl_2 = Cu + CuCl_2$.

На воздухе образуется основной хлорид зеленого цвета. Растворим в горячей концентрированной соляной кислоте, в концентрированных растворах хлоридов щелочных металлов, в концентрированном водном растворе аммиака. Т. пл. 432°; т. кип. 1490°. Теплота образования —68,6 *ккал./моль* (18°). D_4^{25} 4,14; D_4^{422} 3,677. Кристаллизуется по типу *B3*.

Литература. Gattermann L., Die Praxis des organ. Chemikers.

ОДНОБРОМИСТАЯ МЕДЬ [БРОМИД МЕДИ (I)]

CuBr

$$2CuSO_4 + 2KBr + SO_2 + 2H_2O = 2CuBr + (5H_2O)$$

499,42 238,04 *22,4 л* 286,92

$$+ 2H_2SO_4 + K_2SO_4$$

196,18 174,27

В профильтрованный через фильтр из уплотненной бумаги раствор соответствующих количеств чистых $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и KBr в кипяченой дестиллированной воде пропускают приблизительно в течение двух часов сильный ток сернистого ангидрида при умеренном нагревании и затем продолжают пропускание этого газа при помешивании вплоть до полного охлаждения раствора. При этом выпадает CuBr в виде мелких беловато-желтых кристалликов. Тщательно оберегая осадок от действия дневного света, его отфильтровывают, суспендируют 5—7 раз в кипяченой дестиллированной воде при пропускании некоторого количества SO_2 и снова отфильтровывают. Наконец, осадок промывают абсолютным спиртом, содержащим SO_2, и после этого абсолютным эфиром с SO_2. Соль высушивают над H_2SO_4 и едким кали в течение 3—4 суток в атмосфере водорода и затем—в вакууме. Таким образом получают абсолютно чистые, изотропные при наблюдении через поляризационный микроскоп кристаллы.

Другой метод получения. В качестве исходного материала может служить реакционная смесь, применяемая для получения бромистого этила и состоящая из спирта, брома и красного фосфора. К профильтрованному прозрачному раствору прибавляют избыток $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Образование кристаллического осадка начинается после кратковременного кипячения темнозеленой жидкости [D. B. Briggs, J. Chem. Soc. (London), **127**, 496 (1925)].

Свойства. Мол. вес 143,49. Бесцветные кристаллы, нерастворимые в воде, растворимые в галогеноводородных кислотах, азотной кислоте и в водном растворе аммиака. Т. пл. 498°; т. кип. 1345°. D_4^{25} 4,72. Теплота образования—26,7 *ккал/моль*.

Литература. Frers J. N., Ber. dtsch. chem. Ges., 61, 377 (1928).

ОДНОИОДИСТАЯ МЕДЬ [ИОДИД МЕДИ (I)]

CuJ

$$2CuSO_4 + 2KJ + SO_2 + 2H_2O = 2CuJ + (5H_2O)$$

499,42 332,01 *22,4 л* 380,90

$$+ 2H_2SO_4 + K_2SO_4$$

196,18 174,27

Путем обработки раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ раствором KJ в присутствии незначительного из-

бытка сернистой кислоты получают чисто белый осадок, который сначала промывают водой с незначительным содержанием SO_2, затем чистым спиртом без доступа воздуха и, наконец, безводным эфиром. После этого осадок сильно отсасывают и окончательно очищают от эфира в вакууме. Для удаления последних, упорно удерживающихся следов воды продукт лучше всего нагреть в высоком вакууме сначала до 110° и, наконец, немного выше 400°. Рекомендуется добавить к продукту, высушенному при 110°, некоторое количество иода, который при 400° снова испаряется до конца.

Другой метод получения. Аналогичен методу получения CuBr из реакционной смеси, применяемой для получения бромистого этила. При этом образуется кристаллический CuJ [D. B. Briggs, J. Chem. Soc. (London), **127**, 496 (1925)].

Свойства. Мол. вес 190,49. Чисто белый кристаллический порошок. Сравнительно устойчива по отношению к действию света и воздуха, плавится без разложения в высоком вакууме и в токе азота, не содержащего кислорода. При затвердевании расплава образуется прозрачная и бесцветная масса. Небезупречно чистые продукты после плавления окрашены в темный цвет, продукт нерастворим в воде; растворим в кислотах и в водном аммиаке; растворим также в иодидах щелочных металлов. Т. пл. 605°; т. кип. 1336°. D_4^{25} 5,63. Теплота образования —17,8 *ккал/моль*.

Литература. Tubandt C., Rindtorff E., Jost W., Z. anorg. Chem., **165**, 195 (1927).

ДВУХЛОРИСТАЯ МЕДЬ [ХЛОРИД МЕДИ (II)]

$CuCl_2$

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ перекристаллизовывают из разбавленной соляной кислоты для удаления незначительного количества примеси основной соли, после чего нагревают в токе сухого HCl при 140—150° до постоянного веса. $CuCl_2$ оставляют стоять в эксикаторе над H_2SO_4 и затем над NaOH до тех пор, пока адсорбированный им HCl не будет поглощен едким натром.

Другие методы получения. $CuCl_2$ можно получить путем обезвоживания $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в высоком вакууме при 100° [W. Biltz, Z. anorg. Chem., **148**, 207 (1925)].

$CuCl_2$ можно также получить при кипячении $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в $SOCl_2$ с обратным холодильником. После этого избыток $SOCl_2$ отгоняют и оставшийся еще $SOCl_2$ удаляют в вакууме [H. Hecht, Z. anorg. Chem., **254**, 37 (1947)].

Свойства. Мол. вес. 134,48. Желтая, расплывающаяся масса. Растворима в воде и спирте. С ацетоном образует темнозеленый, а при сильном разведении желтый раствор. Т. пл. 630°; т. кип. 665°. D_4^{25} 3,387. Растворимость в этиловом спирте при 0° 31,9 *г*; в метиловом спирте при 15,5° 67,8 *г*. Теплота образования —53,4*ккал/моль* (18°).

Литература. Jones H. C., Veazey W. R., Z. phys. Chem., **61**, 654 (1908).

ДВУБРОМИСТАЯ МЕДЬ [БРОМИД МЕДИ (II)]

$CuBr_2$

$$CuO + 2HBr = CuBr_2 + H_2O$$
$$79{,}54 \quad 161{,}86 \quad 223{,}37 \quad 18{,}02$$

Соответствующее количество CuO [или $Cu(OH)_2$] растворяют в водном растворе бромистоводородной кислоты и дают раствору испариться в вакууме над H_2SO_4.

Свойства. Черные очень сильно расплывающиеся кристаллы, легко растворимые в воде с образованием раствора зеленого цвета; растворимы в ацетоне, спирте и пиридине; при нагревании разлагаются на CuBr и Br_2; при выпаривании водного раствора до кипячения также происходит разложение; $CuBr_2$ кристаллизуется из водного раствора в зависимости от температуры с 2 или с 4 молекулами кристаллизационной воды с образованием очень сильно расплывающихся, буровато-зеленых кристаллов. Т. пл. 498°; т. кип. 900°. D_4^{20} 4,710. Растворимость при 15° 122 *г* на 100 *г* воды. Кристаллизуется в моноклинной системе.

Литература. Vanino L., Handbuch der präp. Chemie, Teil I, 2. Aufl., Stuttgart, 1921, S. 495.

ОСНОВНАЯ СОЛЬ МЕДИ (ОКСИХЛОРИД МЕДИ)

$CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2$

$$2CuCl_2 + CaCO_3 + H_2O = CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2 +$$
$$268{,}90 \quad 100{,}08 \quad 18{,}02 \quad 232{,}01$$
$$+ CaCl_2 + CO_2$$
$$110{,}99 \quad 22{,}4\ л$$

Соответствующие количества двухлористой меди, карбоната кальция (мрамора) и воды загружают в автоклав на 48 час. при температуре 200°. После этого раствор фильтруют, удаляют неразложившуюся $CuCl_2$ путем промывания ее кипящим спиртом и высушивают продукт в эксикаторе.

Другой метод получения. Оксихлорид меди можно также получить путем многочасового кипячения концентрированного раствора $CuCl_2$ с CuO. После этого жидкость декантируют, осадок промывают ацетоном и высушивают [E. Hayek, Z. anorg. Chem., **210**, 241 (1933)].

Свойства. Темножелтовато-зеленый порошок; разлагается кипящей водой.

Литература. Rousseau G., C. R., **110**, 1262 (1890).

ЗАКИСЬ МЕДИ [ОКИСЬ МЕДИ (I)]

Cu_2O

I. $$4Cu(CH_3COO)_2 + N_2H_4 + 2H_2O = 2Cu_2O +$$
$$(\cdot 1H_2O) \quad (\cdot 1H_2O)$$
$$798{,}56 \quad 50{,}07 \quad 36{,}04 \quad 286{,}16$$
$$+ N_2 + 8CH_3COOH$$
$$28{,}02 \quad 480{,}40$$

К концентрированному раствору ацетата меди (50 *мл*) добавляют 3—5 *мл* 20%-ного раствора

гидразингидрата. Цвет раствора становится сначала зеленым, из раствора выделяется азот и после стояния из него выделяется желтый или желто-оранжевый осадок Cu_2O. Осадок промывают водой, затем спиртом и эфиром. Добавления избытка гидразина для восстановления следует избегать, в противном случае восстановление может привести к образованию металлической меди.

II. $$\underset{254,16}{4Cu} + \underset{22,4\ л}{O_2} = \underset{286,16}{2Cu_2O}$$

В установленной в вертикальном положении трубчатой печи подвешивают на платиновых проволоках медную пластинку (шириной приблизительно 5 *мм* и длиной 20 *мм*) и нагревают ее в атмосфере технического азота (с содержанием 1% кислорода) до 1000°. Первоначальное подогревание, а также охлаждение проводят в атмосфере самого чистого газообразного азота. Приблизительно через 24 часа реакция заканчивается. Продукт реакции по составу точно соответствует формуле Cu_2O.

Другой метод получения. Эквивалентные количества CuO и меди нагревают в вакууме в течение 5 час. до 1000°. После получения однородного продукта нагревание повторяют [F. W. Wrigge, K. Meisel, Z. anorg. Chem., **203**, 312 (1932)].

Cu_2O можно также получить восстановлением раствора Фелинга сульфатом гидразина [M. C. Neuburger, Z. Phys., **67**, 846 (1931)].

Свойства. Мол. вес 143,14. Желтый порошок. Cu_2O красного цвета представляет собой вещество, идентичное с желтой закисью меди; разница в окраске объясняется неодинаковыми размерами частиц.

Cu_2O не растворяется в воде; растворима в водном аммиаке, в концентрированных галогеноводородных кислотах, заметно растворима в щелочах. Растворима в разбавленных кислородных кислотах с образованием металлической меди и ионов Cu^{2+}. Т. пл. 1232°. D_4^{25} 6,04. Теплота образования (из $2Cu+{}^1/_2O_2$)— 39,4 *ккал/моль* (20°). Кристаллизуется по типу *C*3.

Литература. I. Straumanis M., Cirulis A., Z. anorg. Chem., **224**, 110 (1935).

II. Dünwald H., Wagner C., Z. phys. Chem., B **22**, 215 (1933); Engelhard E., Ann. Phys., (V) **17**, 501 (1933).

ОКИСЬ МЕДИ (II)

CuO

Для получения CuO из нитрата меди растворяют электролитическую медь в азотной кислоте с последующим выпариванием раствора досуха на паровой бане:

$$\underset{(\cdot 3H_2O)}{2Cu(NO_3)_2} = 2CuO + 4NO_2 + O_2$$
$$483,24 \qquad 159,08 \quad 184,04 \quad 32,00$$

Нитрат меди сначала нагревают в сушильном шкафу до 90—120° при весьма медленном повышении температуры. После образования совершенно рыхлой зеленой основной соли (через 24 часа) ее нагревают с водой и отфильтровывают. Высушенную соль нагревают сначала медленно до 400°, вследствие чего бóльшая часть азотной кислоты отгоняется; затем ее перетирают и медленно нагревают еще дальше до 850°. При этой температуре нагревание продолжают еще в течение 1 часа. Затем соль перетирают в тонкий порошок, еще раз нагревают в течение нескольких часов до 700° и охлаждают в эксикаторе.

Другие методы получения. CuO можно получить путем осаждения $Cu(OH)_2$ из растворов $CuSO_4$ действием аммиака. После этого $Cu(OH)_2$ прокаливают до образования CuO. Полученный препарат не содержит сульфата.

Прокаливание осуществляют при температуре 600—700° [Казанцев А. А., ЖПХ, **11**, 1108 (1938)].

CuO можно получить из самой чистой меди в порошке (из стружек, проволоки или обрезков) путем ее окисления чистым кислородом или воздухом в трубке, применяемой для сожжения органических соединений. [G. Bornemann, Anorg. Präparate, Leipzig, 1926, S. 150].

CuO можно, наконец, получить из $CuCl_2 \cdot 4H_2O$ путем ее осаждения едким натром в присутствии CH_3OH [R. Fricke, J. Kubach, Z. Elektrochem., **53**, 76 (1949)].

Свойства. Мол. вес 79,57. Черный порошок, растворимый в кислотах и в аммиаке. После сильного прокаливания растворяется только в кипящих концентрированных кислотах. Т. пл. 1336°. D_4^{14} 6,315. Теплота образования —36,4 *ккал* (20°). Кристаллизуется по типу *B*26.

Литература. Ruer R., Kuschmann J., Z. anorg. Chem., **154**, 69 (1926).

ГИДРООКИСЬ МЕДИ (II)

$Cu(OH)_2$

$$\underset{(\cdot 5H_2O)}{CuSO_4} + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$
$$249,70 \qquad 80,02 \qquad 97,56 \qquad 142,06$$

I. Раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ обрабатывают при 70° 10%-ным раствором аммиака до появления интенсивной синей окраски, после чего к смеси добавляют теоретическое количество едкого натра. Образующийся хорошо оседающий осадок отфильтровывают, хорошо промывают теплой водой и высушивают в вакууме над концентрированной H_2SO_4.

II. Раствор аммиака добавляют по каплям к кипящему раствору $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ до тех пор, пока выпадающий осадок, окрашенный сначала в зеленый цвет, не приобретет синий цвет. Полученный кристаллический основной сульфат отфильтровывают и тщательно промывают водой. После этого осадок выдерживают в растворе NaOH умеренной концентрации. Затем отфильтрованный и промытый осадок высушивают в вакууме над CaO или над H_2SO_4.

Свойства. Светлосиний кристаллический порошок. Нерастворим в воде, растворяется в кислотах и в водном аммиаке; растворим в значительной степени в концентрированном растворе едкого натра; в кристаллической форме $Cu(OH)_2$ устойчива при 100°. При нагревании свежеосажденная гидроокись переходит в черную окись меди, содержащую воду. D_4^{20} 3,368. Теплота образования —106,7 *ккал/моль* (18°).

Литература. I. Агте А. Н., Голынко Н. С., Труды Ленинградского химико-технологического института, 8, 140 (1940).

II. Vanino L., Engert E., Chem. Ztg., 48, 144 (1927); Röttger B., J. prakt. Chem., **73**, 491 (1858); Fricke R., Kubach J., Z. Elektrochem., **53**, 76 (1949).

Реактив Швейцера

I. Медные стружки обливают 20%-ным раствором аммиака, в котором растворено некоторое количество NH_4Cl, и через смесь продувают воздух. При этом образуется лазурно-синий раствор $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. При выпаривании этого раствора в токе сухого NH_3 образуются длинные лазурно-синие иглы $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

II. Реактив Швейцера получают также при растворении свежеосажденной $Cu(OH)_2$ в 20%-ном растворе аммиака.

Свойства. Мол. вес 165,71. Реактив Швейцера растворяет клетчатку.

Литература. Schweizer M. E., J. prakt. Chem., **72**, 109, 344 (1857).

СУЛЬФАТ ЗАКИСНОЙ МЕДИ [СУЛЬФАТ МЕДИ (I)]

Cu_2SO_4

$$2Cu + 2H_2SO_4 = Cu_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$

127,08 196,18 223,15

Медные стружки помещают в нагретую до 200° горячую концентрированную серную кислоту. При этом раствор окрашивается в зеленый цвет. Этот раствор по каплям приливают через асбестовый фильтр в смесь спирта с эфиром (1 : 1) или в метанол. При этом выпадает Cu_2SO_4 в виде почти белых кристаллов. Жидкость декантируют, осадок промывают спиртом и высушивают в вакууме.

Получить Cu_2SO_4 путем обработки CuCl или CuJ серной кислотой не удается.

Другой метод получения. Cu_2SO_4 можно получить путем обменного разложения Cu_2O с нейтральным диметилсульфатом в отсутствие воды [A. Recoura, C. R., 148, 1105 (1909)].

Свойства. Почти белые кристаллы или серо-белый порошок; водой разлагается с образованием $CuSO_4$ и Cu; устойчив в сухом воздухе; медленно разлагается во влажном воздухе. Легко разлагается при нагревании. При 200° окисляется с образованием CuO и $CuSO_4$.

Литература. Druce J. G. F., Fowles G., Chem. News, **137**, 385 (1928).

СУЛЬФАТ ТЕТРАММИНМЕДИ (II)

$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$

$$CuSO_4 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O + 3H_2O$$

($\cdot 5H_2O$)

249,70 140,20 245,75 54,06

50 *г* измельченного в тонкий порошок $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в смеси 75 *мл* концентрированного раствора аммиака с 50 *мл* воды; раствор фильтруют и из него осаждают кристаллы путем медленного прибавления 75 *мл* спирта. После многочасового стояния на холоду кристаллы отсасывают на нуче со стеклянным фильтром, промывают сначала смесью спирта с концентрированным раствором аммиака (1 : 1), затем спиртом и эфиром и отсасывают досуха.

Крупные кристаллы получают на границе аммиачного раствора $CuSO_4$ с осторожно прилитым спиртом [G. Bornemann, Anorgan. Präparate, Leipzig, 1926, S. 156)].

Свойства. Глубоко темносиние кристаллы, растворимые в воде. Разлагаются на воздухе, при нагревании до 120° выделяют воду и $2NH_3$, при нагревании до 260° выделяют остатки содержащегося в них аммиака. D_4^{20} 1,81. Растворимость при 21,5° 18,5 *г* на 100 *г* воды.

Литература. Biltz H., Biltz W., Übungsbeispiele aus der unorgan. Chemie, Leipzig, 1920.

НИТРИД МЕДИ (I)

Cu_3N

Cu_3N получают при взаимодействии CuF_2 с NH_3. а) Исходные материалы.

1. $CuF_2 \cdot 2H_2O$ получают по Л. Бальбиано [Gazz. chim. ital., 14, 78 (1884)] путем растворения CuO в 40%-ной фтористоводородной кислоте, осаждения фторида спиртом и высушивания продукта в вакууме.

2. NH_4F высушивают над NaOH в вакууме.

3. NH_3 и N_2 подвергают тщательному высушиванию.

б) Обезвоживание $CuF_2 \cdot 2H_2O$ производят следующим путем.

Приблизительно 1,5 *г* смеси из 5 частей $CuF_2 \cdot 2H_2O$ и 1 части NH_4F медленно нагревают в течение 2 час. в токе азота до 280° (NH_4F добавляют для задержки гидролиза при обезвоживании).

Смесь помещают в корундовую лодочку и нагревают в кварцевой трубке при помощи электрической печи (см. также стр. 133).

в) Для получения Cu_3N безводный CuF_2 нагревают до 280° и затем тотчас же переходят на нагревание в сильной струе NH_3 в течение 3 час. при той же температуре. При нагревании до температуры выше 300° образуются препараты с недостаточным содержанием азота.

Свойства. Мол. вес 204,72. Темнозеленый порошок, устойчивый при комнатной температуре на воздухе. При 400° в токе кислорода происходит окисление, сопровождающееся сильным накаливанием. Приблизительно при 450° самопроизвольно разлагается в вакууме. Растворим в разбавленных минеральных кислотах и в концентрированной соляной кислоте с образованием соответствующей соли аммония, причем в результате частичного диспропорционирования выделяется металлическая медь. При взаимодействии с концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 бурно разлагается. D_4^{25} 5,84. Кристаллизуется по типу DO_9. Теплота образования 17,8 *ккал.* (20°).

Литература. J u z a R., H a h n H., Z. anorg. Chem., **239**, 282 (1938); **241**, 172 (1939); J u z a R., ibid., **248**, 118 (1941).

АЗИД МЕДИ (II)

$Cu(N_3)_2$

$$Cu(NO_3)_2 + 2NaN_3 = Cu(N_3)_2 + 2NaNO_3$$
$$(\cdot 3H_2O)$$
241,62 130,04 147,59 170,02

К раствору 5 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в 200 *мл* воды добавляют на холоду 50 *мл* раствора, содержащего 2,5 *г* NaN_3. Выпадающий осадок отсасывают на нуче и многократно промывают холодной водой. Влажный продукт вносят в 50 *мл* 2%-ного раствора азотистоводородной кислоты, оставляют в этом растворе в течение 24 час., отсасывают, промывают осадок спиртом и эфиром и высушивают при обыкновенной температуре. Получают 2,5 *г* азида в виде черно-коричневой массы с красноватым блеском.

Можно также прибавить к мелкому порошку основной соли карбоната меди избыток 2%-ной HN_3 и продолжать обработку, как было указано выше.

Д р у г и е м е т о д ы п о л у ч е н и я. Азид меди (II) можно также получить при взаимодействии $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ с $LiN_3 \cdot H_2O$ в спиртовом растворе или путем разложения $Cu(N_3)_2 \cdot 2NH_3$ [M. Straumanis, loc. cit.]. Определение азидного азота производят по Ф. Файглю и Э. Шаргаффу [Z. anal. Chem., 74, 376 (1928)].

Свойства. В зависимости от метода получения $Cu(N_3)_2$ представляет собой черно-коричневый порошок или черно-коричневые непрозрачные кристаллические иглы. Очень плохо растворим в воде и в органических растворителях. Легко растворим в кислотах, а также в CH_3OOH и в NH_4OH. При нагревании на воздухе происходит разложение на медь и азот. Легко восстанавливаются до CuN_3 (белого цвета) в водном растворе гидразина.

Отличается взрывчатостью. Во влажном состоянии неопасен, в сухом состоянии или смоченный эфиром довольно чувствителен к трению. При соприкосновении с огнем взрывается. Характеризуется очень сильными детонационными свойствами; детонирует в 6 и 450 раз сильнее, чем азид свинца и гремучая ртуть соответственно.

Кристаллизуется в ромбической системе.

Литература. S t r a u m a n i s M., C i r u l i s A., Z. anorg. Chem., **251**, 315 (1943).

ФОСФИД МЕДИ (ТРИКУПРУММОНОФОСФИД)

Cu_3P

$$3Cu + P = Cu_3P$$
190,62 30,97 221,59

Вычисленные количества меди и красного фосфора нагревают в эвакуированных запаянных трубочках из стекла супремакс в течение 20 час. при 640°. Продукт реакции после того, как он станет однородным, нагревают в эвакуированной запаянной кварцевой трубочке до плавления и после этого еще нагревают в течение 5 час. при 1000°.

Свойства. Вещество металлического вида с серебристым блеском. Нерастворим в азотной кислоте. D_4^{25} 7,147. Кристаллизуется в гексагональной системе. Теплота образования —32,0 *ккал/моль* (630°)

Литература. H a r a l d s e n H., Z. anorg. Chem., **240**, 337 (1939).

ДИФОСФИД МЕДИ

CuP_2

$$Cu_3P + 5P = 3CuP_2$$
221,59 154,87 376,47

Cu_3P смешивают с вычисленным количеством красного фосфора и нагревают в кварцевой трубочке в течение 24 час. при 600°.

Свойства. Мол. вес 125,53. Серо-черный зернистый порошок. Медленно растворяется в кипящей азотной кислоте (1,2). D_4^{25} 4,201. Теплота образования (из $Cu_3P + 5P$) —49,0 *ккал/моль*.

Литература. H a r a l d s e n H., Z. anorg. Chem., **240**, 337 (1939).

ОСНОВНЫЕ КАРБОНАТЫ МЕДИ

ГОРНАЯ ЗЕЛЕНЬ, МАЛАХИТ, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 +$$
$$(\cdot 5H_2O)$$
499,42 212,00 18,02 221,11
$$+ CO_2 + 2Na_2SO_4$$
44,01 284,12

К водному раствору $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при комнатной температуре добавляют эквивалентное количество раствора карбоната натрия или калия. При этом образуются зеленовато-синие, частью коллоидные осадки переменного состава, постепенно переходящие под маточным раствором в кристаллическую соль $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Вместо $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ лучше пользоваться $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ или $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$.

Д р у г и е м е т о д ы п о л у ч е н и я. Малахит можно получить путем осаждения из 100 *мл* 1 н. раствора $CuSO_4$ действием 110 *мл* 1 н. раствора Na_2CO_3. Раствор тотчас же фильтруют, осадок промывают теплой водой и после 24-часового стояния высушивают [M. Gröger, Z. anorg. Chem., 24, 127(1900)].

Можно также получить эту соль и путем осаждения едким натром из раствора $CuSO_4$ при нагревании. После этого декантируют и промывают осадок до удаления щелочи. Затем осадок растворяют в уксусной кислоте и раствор выпаривают досуха, после чего остаток обрабатывают водой и вносят в раствор, содержащий при 100° $^4/_5$ эквивалентного количества K_2CO_3. Декантируют и промывают осадок теплой водой, после чего его высушивают [W. C. Reynolds, Proc. Chem. Soc. (London), 190, 53 (1897—1898)].

Свойства. Порошок малахитово-зеленого цвета, нерастворимый в воде, растворимый в водном растворе аммиака. При кипячении с водой, в особенности в присутствии карбонатов щелочных металлов, выделяется бурая окись. До 150° устойчив при отсутствии щелочей, при 220° разлагается. Неустойчив по отношению к H_2S. D_4^{25} 3,85.

Литература. Bornemann G., Anorgan. Präparate, Leipzig, 1926, S. 156.

ГОРНАЯ СИНЬ $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

$$\underset{(\cdot 3H_2O)}{3Cu(NO_3)_2} + 3K_2CO_3 + H_2O =$$
$$724{,}86 \qquad 414{,}63 \qquad 18{,}02$$
$$= \underset{344{,}66}{2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2} + \underset{606{,}66}{6KNO_3} + \underset{22{,}4\ л}{CO_2}$$

Раствор нитрата меди запаивают с кусками мела, взятыми в избытке, в широкую толстостенную стеклянную трубку, соединенную с ртутным манометром. При комнатной температуре, когда давление выделяющейся двуокиси углерода достигнет 5—8 *атм*, образуется горная синь.

Другие методы получения. Горная синь образуется также из осажденного основного карбоната меди при давлении CO_2, равном 4 *атм*. Добавление горной сини очень сильно ускоряет образование продукта [V. Auger, C. R., 158, 944(1914)].

Можно получить тот же продукт также и при прибавлении порциями растворимой медной соли к раствору, содержащему Na_2CO_3, $NaHCO_3$, а также суспендированную горную синь. Раствор медной соли следует добавлять каждый раз лишь после превращения зеленой основной соли в горную синь [V. Auger, loc. cit.].

Горная синь образуется также из соли $CuCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 3H_2O$ (полученной из насыщенного раствора $NaHCO_3$ и осажденного основного карбоната меди) и влажной двуокиси углерода при давлении 40 *атм* [V. Auger, loc. cit].

Свойства. Лазурно-синий кристаллический порошок, нерастворимый в воде. На влажном воздухе переходит в малахит. Растворяется в растворах аммониевых солей. Т. пл. 220° (с разложением). D_4^{20} 3,88. Кристаллизуется в ромбической системе.

Литература. Debray H. J., C. R., 49, 218 (1859).

АЦЕТИЛИД МЕДИ (I)

$Cu_2C_2 \cdot H_2O$

$$2CuCl + H_2C_2 = \underset{(\cdot H_2O)}{Cu_2C_2} + 2HCl$$
$$198{,}00 \qquad \underset{22{,}4\ л}{} \qquad 169{,}12 \qquad 72{,}94$$

10 *г* чистой CuCl вносят в вакууме в раствор 30 *г* NH_4Cl в 100 *мл* воды, и добавлением 50 *мл* концентрированного NH_4OH переводят CuCl в раствор. Затем добавляют раствор 20 *г* солянокислого гидроксиламина в 100 *мл* воды и весь раствор разбавляют 150 *мл* воды. Через несколько минут раствор становится совершенно бесцветным. Его засасывают в эвакуированный сосуд, в который после этого пропускают ацетилен. Ацетилен получают из стального баллона и очищают следующим образом. Газ пропускают через цельноспаянные промывные склянки с пористыми стеклянными пластинками, содержащими раствор $HgCl_2$, 2 н. раствор NaOH, раствор $Cu(NO_3)_2$ в HNO_3, 2 н. H_2SO_4, и через две промывные склянки, содержащие 2%-ный раствор лейкоиндигокармина, полученного из индигокармина и цинковой пыли (последний служит для поглощения и установления присутствия кислорода). Ацетилен пропускают через каплеуловитель, наполненный стеклянными бусами; при взаимодействии с раствором соли одновалентной меди он образует совершенно светлокрасный хлопьевидный и очень объемистый осадок; этот осадок отсасывают на пористой стеклянной пластинке, промывают кипяченой водой и ацетоном (все эти операции проводят в вакууме). После основательного отсасывания осадок высушивают при 100° в высоком вакууме с помощью высушивающей вакуумной камеры (Trockenpistole). Препарат содержит около 95% $Cu_2C_2 \cdot H_2O$.

Для хранения его запаивают в высоком вакууме в ампулы.

Свойства. Порошок, окрашенный в красно-бурый цвет. Нерастворим в воде; растворяется в HCl и в растворе KCN. При нагревании с HCl свежеприготовленный влажный $Cu_2C_2 \cdot H_2O$ распадается на C_2H_2 и CuCl (наряду с этими продуктами разложения образуется небольшое количество хлористого винила). На воздухе происходит окисление с образованием Cu_2O, угля и воды с переменой окраски на темнокоричневую.

Литература. Klement R., Köddermann-Gros E., Z. anorg. Chem., 254, 201 (1947); Ilosvay L., Ilosva N., Ber. dtsch. chem. Ges., 32, 2697 (1899).

АЦЕТАТ МЕДИ (II)

$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$

$$Cu(OH)_2 + 2CH_3COOH = \underset{(\cdot H_2O)}{Cu(C_2H_3O_2)_2} + H_2O$$
$$97{,}56 \qquad 120{,}10 \qquad 199{,}64$$

$Cu(OH)_2$ обрабатывают 8—10%-ной уксусной кислотой до растворения. Из раствора при выпаривании выкристаллизовывается ацетат меди (II). Кристаллы высушивают при обычной температуре или при 40—50° на воздухе или в эксикаторе.

Другие методы получения. Ацетат меди можно также получить путем растворения основного ацетата меди или основного карбоната меди в уксусной кислоте, а также путем взаимодействия $CuSO_4$ с ацетатом кальция или путем растворения медных стружек в уксусной кислоте при доступе воздуха. [S. Mierzinsky, Die Industrie der Essigsäure und der essigsauren Salze, Leipzig, 1905].

Свойства. Сине-зеленые или темносине-зеленые кристалы, растворимы в воде, мало растворимы в спирте. Водный раствор при кипячении теряет уксусную кислоту с образованием основных солей. Устойчив в растворе при температурах до 66°. При нагревании сухой соли $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ лишь при 100° можно обнаружить заметное разложение с выделением кристаллизованной воды и переход окраски вещества в зеленую. Безводный ацетат меди можно получить в вакууме при температуре от 100 до 105°. D_4^{20} 1,882. Растворимость (66°) 10,95 *г* на 100 *г* воды.

Литература. Агте А. Н., Голынко Н. С., Труды Ленинградского химико-технологического института, 8, 140 (1940).

ШВЕЙНФУРТСКАЯ ЗЕЛЕНЬ

$$\underset{318,16}{4CuO} + \underset{593,46}{3As_2O_3} + \underset{120,10}{2CH_3COOH} = \underset{1013,70}{3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2} + \underset{18,02}{H_2O}$$

CuO нагревают с 8%-ной уксусной кислотой и после добавления As_2O_3 кипятят с обратным холодильником еще в течение 2 час. После получасового охлаждения фильтруют, промывают и высушивают.

Другой метод получения. К разбавленной уксусной кислоте добавляют избыток свежеосажденной $Cu(OH)_2$ и раствор фильтруют. As_2O_3 растворяют в кипящем растворе NaOH и нейтрализуют разбавленной уксусной кислотой по фенолфталеину. Горячие растворы смешивают (в молярном соотношении 4 моля CuO на 3 моля As_2O_3) и оставляют стоять на несколько суток [S. Avery, J. Am. Chem. Soc., 28, 1159 (1906)].

Свойства. Изумрудно-зеленый кристаллический порошок. Устойчив по отношению к действию света и воздуха. Нерастворим в воде. При продолжительном кипячении с водой разлагается. Неустойчив по отношению к действию кислот, щелочей и сероводорода. Ядовит.

Литература. Лучинский Г. Д., Чурилкина У. Ф., ЖПХ, **13**, 558 (1940).

ФЕЛИНГОВА ЖИДКОСТЬ

Раствор 1 : 34,6 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 500 *мл* воды.

Раствор 2: 173 *г* кристаллического тартрата калия-натрия (сегнетовой соли) и 53 *г* NaOH растворяют в 500 *мл* воды.

Перед употреблением смешивают равные объемы обоих растворов.

Свойства. Темносиний раствор, восстанавливающийся при нагревании с восстановителями до Cu_2O (например, при реакции на открытие сахара в моче).

Литература. D'Ans J., Lax E., Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, 1943, S. 1779.

СЕРНИСТАЯ ЗАКИСНАЯ МЕДЬ [СУЛЬФИД МЕДИ (I)]

Cu_2S

Соответствующие количества смеси меди и серы:

$$\underset{127,08}{2Cu} + \underset{32,07}{S} = \underset{159,15}{Cu_2S}$$

вносят в кварцевую трубочку, которую запаивают под вакуумом. После этого смесь нагревают до плавления.

Другой метод получения. Сульфид меди (II) нагревают в вакууме до точки плавления Cu_2S. Лучше всего поместить вещество в графитовый тигель, находящийся в эвакуированной трубке [E. Posnjak, E. T. Allen, H.E. Merwin, Z. anorg. Chem., 94, 95 (1916)].

Свойства. Вещество синего или сине-черного цвета, очень трудно растворимое в соляной кислоте. Т. пл. 1127°.

Cu_2S встречается в двух модификациях: β-Cu_2S (гексагональной системы), устойчивый при температуре ниже 91° и α-Cu_2S (типа *C*1), устойчивый при температуре выше 91°. Кубическая модификация Cu_2S может образоваться лишь при недостатке меди. Состав этой модификации соответствует приблизительно формуле $Cu_{1,8}S$. D_4^{20} 5,6. Растворимость при 18° $4{,}95 \cdot 10^{-5}$ *г* на 100 *г* воды. Теплота образования —18,97 *ккал/моль*.

Литература. Rahlfs P., Z. phys. Chem., (B) **31**, 157 (1936); Ramdohr P., Z. prakt. Geol., 51, 1 (1943).

СЕЛЕНИСТАЯ ЗАКИСНАЯ МЕДЬ [СЕЛЕНИД МЕДИ (I)]

Cu_2Se

$$\underset{127,08}{2Cu} + \underset{78,96}{Se} = \underset{206,04}{Cu_2Se}$$

Над медью, помещенной в фарфоровую лодочку, пропускают пары селена с помощью азота в качестве газообразного носителя паров Se. Селен находится также в фарфоровой лодочке в реакционной кварцевой трубке перед медью. Оба вещества нагревают при помощи двух электрических печей до неодинаковых температур. Медь нагревают приблизительно при 400°, селен—приблизительно при 300°. Таким путем получают прекрасно выкристаллизованные продукты.

Другие методы получения. Селенид меди (I) можно получить путем нагревания смеси меди с селеном в соответствующих количественных соотношениях в эвакуированных запаянных трубочках в вакууме [P. Rahlfs, loc. cit.].

Можно также получить Cu_2Se и CuSe из меди и селена в растворе $CuSO_4$ [C. Goria, Gazz. chim. ital., **70**, 461(1940)].

При пропускании H_2Se через растворы солей меди образуются CuSe и Cu_2Se [L. Moser, K. Atynski, Monatsh. Chem., **45**, 235(1925)].

Селенид меди получают также путем восстановления основной соли селенита $CuOCuSeO_3$ [W. Geilman, F. R. Wrigge, Z. anorg. Chem., **210**, 373(1933)].

Свойства. Черное вещество. Cu_2Se существует в двух модификациях: β-Cu_2Se (ниже 110°) кристаллизуется в тетрагональной системе и α-Cu_2Se (выше 110°) кристаллизуется в кубической системе обычно по типу недостроенной решетки с недостатком атомов меди. D_4^{21} 6,84. Теплота образования —14,5 *ккал/моль* (18°).

Литература. Rahlfs P., Z. phys. Chem. (B) **31**, 157 (1936); Borchert W., Z. Kristallogr., **106**, 5 (1945).

ТЕЛЛУРИСТАЯ ЗАКИСНАЯ МЕДЬ [ТЕЛЛУРИД МЕДИ (I)]

Cu_2Te

$$2Cu + Te = Cu_2Te$$
$$127{,}08 \quad 127{,}61 \quad 254{,}69$$

Теллурид меди (I) получают путем сплавления элекролитической меди с чистым теллуром в тигле под защитным слоем NaCl и KCl.

Свойства. Серо-синее хрупкое вещество, однородное в интервале содержания теллура 30—35 атомн.%. Т. пл. ~900°. Кристаллизуется в гексагональной системе (по собственному типу). При составе $Cu_{<2}Te$ кристаллизуется в дефектной решетке. D_4^{25} 7,338.

Литература. Nowotny H., Z. Metallforsch. (Metallkunde), **1**, 40 (1946).

СЕРНИСТАЯ ОКИСНАЯ МЕДЬ [СУЛЬФИД МЕДИ (II)]

CuS

$$Cu + S = CuS$$
$$63{,}54 \quad 32{,}07 \quad 95{,}61$$

Серу (растворенную в CS_2) приводят во взаимодействие с порошком чистой меди, полученной из оксалата меди (медь, выделенная из CuO, непригодна для этой цели, так как она все же содержит некоторое количество кислорода за счет паров воды, которые она способна сильно поглощать).

а) Получение оксалата меди. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в воде, смешивают с равным объемом концентрированной H_2SO_4 и раствор нагревают до кипения. Затем к раствору приливают тонкой струей концентрированный кипящий раствор щавелевой кислоты, содержащий немного больше щавелевой кислоты по сравнению с ее эквивалентным количеством.

Кристаллический оксалат, хорошо поддающийся отфильтровыванию, неоднократно промывают водой по методу декантации, отфильтровывают в тигле с фильтрующим дном и промывают до исчезновения кислой реакции.

б) Получение меди в порошке. Оксалат очищают при 130° возможно лучше от кристаллизационной воды и затем нагревают в электрической печи до 320° при постоянном пропускании очищенного водорода. Разложение наступает при этой температуре внезапно, сопровождаясь понижением температуры. Нагревание в токе водорода продолжают при 220—260° и, наконец, продукту дают охладиться в токе водорода.

Порошкообразную медь сохраняют в атмосфере водорода.

в) Сульфид меди (II). Полученный таким образом порошок меди тонко измельчают и покрывают в стакане слоем CS_2. Серу в несколько большем количестве по сравнению с количеством, теоретически необходимым для образования Cu_2S, растворяют в большом количестве CS_2 и добавляют к порошку меди (серу получают в виде достаточно мелкого порошка из чистой серы путем растворения ее в CS_2, последующего фильтрования через тигель со стеклянным пористым фильтром и осаждения низкокипящим петролейным эфиром). Продукт реакции (Cu_2S) еще во влажном состоянии переносят в трубку для нагревания при высоком давлении с добавлением почти двойного количества серы по сравнению с количеством, необходимым для образования CuS, и трубку по заполнении ее CS_2 запаивают. Вращая трубку вокруг продольной оси, ее нагревают в течение 4 час. в токе водяного пара. Продукт реакции отфильтровывают через тигель со стеклянным фильтром, промывают сероуглеродом, затем отсасывают CS_2 в вакууме. После этого продукт высушивают в вакууме (0,1—1 *мм* рт. ст.) при 90—100° в течение 1—2 час.

Свойства. Черное вещество, нерастворимое в воде, спирте и разбавленных кислотах. Немного растворим в растворе $(NH_4)_2S$ и в растворе полисульфидов щелочных металлов; растворим без остатка в растворе KCN. Т. пл. 200° с разложением. D_4^{20} 4,6. Растворимость при 18° $33{,}6 \cdot 10^{-6}$ *г* на 100 *г* воды. Кристаллизуется по типу *B* 18. Теплота образования —11,6 *ккал/моль* (25°).

Литература. Fischbeck K., Dorner O., Z. anorg. Chem., **182**, 228 (1928).

СЕРЕБРО НАИВЫСШЕЙ ОЧИСТКИ

Сырое серебро (например, из остатков серебра, см. стр. 475) растворяют в концентрированной HNO_3 и разбавленный раствор осаждают на

холоду самым чистым NaCl. Осадок многократно промывают холодной водой методом декантации и растворяют в свежеполученном NH_4OH. По прошествии нескольких часов раствор фильтруют и осаждают AgCl в фильтрате азотной кислотой наивысшей очистки. Фильтрат промывают по методу декантации до полного удаления из него ионов нитрата и затем восстанавливают в серебряной чашке инвертированным сахаром и едким натром (полученным из металлического натрия) при 60° или сахарозой и едким натром, или же щелочным раствором формальдегида при кипячении. Все реактивы перед обработкой необходимо перегнать, а раствор сахара профильтровать через животный уголь, после чего сахар перекристаллизовать. Выпавший шлам, содержащий серебро, отфильтровывают, тщательно промывают горячей водой до отсутствия в нем примесей ионов хлора, высушивают и сплавляют на самой чистой окиси кальция до образования корольков. Если металл не будет подвергнут нагреванию дольше, чем это совершенно необходимо для его плавления, и если полученные металлические зерна охладятся в восстановительном пламени, то серебро получится достаточно чистым; оно будет содержать около 0,001% серы и следы углерода, AgCl и кислорода.

Полученное таким образом серебро очищают затем электролитически. Главную массу полученных корольков применяют в качестве анода, а в качестве катода пользуются совершенно чистым серебром в виде проволоки или пластинки. В качестве электролита применяют 10%-ный раствор $AgNO_3$, который получают растворением расплавленного серебра в азотной кислоте наивысшей очистки. В качестве анода пользуются особой свечой со стеклянным фильтром, наполненным серебром. Для подводки тока служит полоска из чистой серебряной фольги; верхняя часть этой полоски защищена покрытием из асфальтового или бакелитового лака. Электролиз протекает при постоянном токе с напряжением 1,39 *в*. Отлагающиеся на катоде блестки серебра время от времени вынимают, тщательно отмывают и после высушивания сплавляют в лодочке из самой чистой окиси кальция в токе чистого водорода до образования корольков.

Свойства. Порядковый номер 47; ат. вес 107,88. Т. пл. 960,5°; т. кип. 2170°. D_4^{20} 10,497. Кристаллизуется по типу *A*1.

Литература. Hönigschmid O., Sachtleben R., Z. anorg. Chem., **195**, 207 (1931); Richards Th. W., Wells R. C., ibid., **47** 56 (1905); Hönigschmid O., Zintl E., Linhard M., ibid., **136**, 263 (1924).

СЕРЕБРО В ПОРОШКЕ

I. Чистое AgCl размешивают с водой, обрабатывают раствором едкого натра и в полученную кашицу прибавляют по порциям небольшое количество виноградного сахара. Время от времени отфильтровывают пробу и хорошо отмывают. Если серебро при нагревании в азотной кислоте, не содержащей хлоридов, образует совершенно прозрачный раствор, то восстановление считается законченным. Реакционная жидкость должна в течение длительного времени показывать щелочную реакцию. Внесения избытка виноградного сахара следует избегать. Осадок отфильтровывают, промывают до отсутствия реакции на щелочь и высушивают при 100°.

Другие методы получения. Серебро в порошке можно получить путем восстановления AgCl водным раствором формальдегида [L. Vanino, Ber. dtsch. chem. Ges., 31, 1764 (1898)]. Его можно также получить путем нагревания до 500° растертой в мелкий порошок Ag_2O [F. Jirsa, J. Jelinek, Z. anorg. Chem., 158, 63 (1926)], а также путем восстановления Ag_2O действием H_2O_2 и высушивания при 250° [F. Jirsa, J. Jelinek, Z. anorg. Chem., 158, 63 (1926)].

Свойства. Серый рыхлый порошок. При восстановлении формальдегидом, согласно Ванино, получается черный рыхлый порошок.

Литература. Bornemann G., Anorg. Präparate, Leipzig, 1926, S. 161.

СЕРЕБРО ИЗ СЕРЕБРЯНЫХ ОСТАТКОВ

I. Собранные остатки обрабатывают соляной кислотой (1 : 1). После оседания осадка сливают сифоном находящуюся над ним жидкость; путем неоднократного декантирования соляной кислотой и водой осадок промывают до отсутствия в нем железа. Затем осадок отфильтровывают на нуче, при помешивании обрабатывают в объемистой фарфоровой чашке соляной кислотой (1 : 1) и восстанавливают цинком в палочках. Когда не будет заметно белых частиц AgCl, серебряный шлам промывают горячей водой до удаления примеси кислоты и цинка, после чего его отфильтровывают. После того как в промывных водах будет установлено отсутствие примеси цинка, серебряный шлам может быть дальше использован для получения серебра или $AgNO_3$.

а) Серебряный шлам высушивают и сплавляют в гессенском тигле с прибавлением небольшого количества буры. Жидкое серебро гранулируют затем путем осторожного выливания его в воду.

б) Серебряный шлам растворяют в азотной кислоте (1 : 1), раствор фильтруют и упаривают на паровой бане в фарфоровой чашке до

кристаллизации. Последние следы азотной кислоты удаляют путем высушивания в вакууме или путем сплавления.

Другие методы получения. Полученное путем восстановления цинком серебро растворяют в разбавленной азотной кислоте. Раствор фильтруют и серебро в виде AgCl осаждают разбавленной соляной кислотой при нагревании. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают теплой водой и высушивают. Одну часть AgCl смешивают в ступке с 0,5 части кальцинированной соды и с 0,15 части селитры. Эту смесь вносят в раскаленный гессенский тигель. Восстановление протекает по уравнению $2AgCl+Na_2CO_3=2Ag+2NaCl+CO_2+{}^1/_2O_2$.

Можно также порциями вносить AgCl в смесь, нагретую до температуры несколько выше 960°. Серебро тотчас же сплавляется. Королек серебра кипятят с водой, содержащей серную кислоту [G. Bornemann, Anorg. Präparate, Leipzig, 1926, S. 160].

Литература. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. I, 317 (1939).

II. Серебро из фотографических ванн. К раствору, подлежащему переработке, добавляют раствор аммиака до явственно ощущаемого запаха и обрабатывают его небольшим избытком сернистого аммония. Осадку дают отстояться в течение ночи и стоящую над ним жидкость удаляют сифоном. Остаток отфильтровывают на нуче и промывают водой. Осадок переносят с добавлением небольшого количества безводной буры в гессенский тигель, высушивают и прокаливают при 960°. Для удаления буры королек выщелачивают горячей водой.

Другие методы получения. В отработанные фотографические фиксажные ванны помещают палочки цинка, которые при частом помешивании оставляют в растворе приблизительно в течение недели. Выпавший серебряный шлам отфильтровывают и купелируют со свинцом [H. Grubitsch, Anorg. präparative Chemie, Wien, 1950, S. 454]. Затем pH раствора доводят до 6,9—7,2 путем приливания к нему раствора соды. К раствору добавляют $CuSO_4$ или $Al_2(SO_4)_3$. Серебро осаждается вместе с соответствующей гидроокисью. Если серебро присутствует в смеси не в виде AgCl, то добавляют $FeCl_3$. Выпавший очень объемистый осадок через 3—4 дня обрабатывают серной кислотой все более и более повышающейся концентрации до 96%-ной благодаря чему гидроокиси, желатина и прочие примеси растворяются и осадок обогащается серебром до 20—50%. Серебро выплавляют в тигле с добавлением буры (пат. США 2131045).

Литература. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. I, 318 (1939).

СЕРЕБРЯНОЕ ЗЕРКАЛО

Непременным условием для того, чтобы серебрение удалось, является тщательное и основательное промывание и обезжиривание поверхности (например, стекла, кварцевого стекла, фарфора, слюды, целлулоида и др.), на которую должно быть нанесено серебро.

Подготовка зеркальной поверхности. Старое серебряное зеркальное покрытие растворяют азотной кислотой и промывают водой. Затем моют с мылом руки и мыльную пену в течение долгого времени втирают в подготавливаемую для серебрения поверхность. При непрерывном протирании сначала споласкивают эту поверхность водопроводной водой, затем дестиллированной водой. Вода должна хорошо смачивать покрываемую поверхность. Если эта поверхность не смачивается вследствие наличия жирных пятен, то эту операцию очистки нужно повторить. После споласкивания зеркало кладут в чашку с дестиллированной водой.

Если слой серебра придется затем отполировывать, то на поверхность зеркала накладывают тонкую кашицеобразную смесь из равных частей спирта, раствора аммиака и осажденного карбоната кальция и этой смесью энергично протирают зеркало при помощи клетчатки, после чего полностью удаляют это моющее средство чистым тампоном из ваты.

Приготовление растворов. В трех чистых пробирках отвешивают: 1) $5\pm0{,}1$ *г* $AgNO_3$,; 2) $1{,}1\pm0{,}05$ *г* $AgNO_3$; 3) $0{,}9\pm0{,}05$ *г* сегнетовой соли. Вторую и третью навески растворяют в нескольких миллилитрах дестиллированной воды.

Необходимо приготовить следующую хорошо промытую посуду: 2 темнокоричневые склянки (500 *мл*) с пришлифованными пробками; 3 стакана или 3 конические колбы емкостью а) 800, б) 300 и в) 100 *мл*; бюретку (20 *мл*); стеклянную воронку.

Раствор серебра. В колбе (б) растворяют 5 *г* $AgNO_3$ (навеска 1) в 50—100 *мл* дестиллированной воды; третью часть этого раствора вливают в колбу (в) в качестве запаса. К более значительной порции при энергичном встряхивании приливают раствор аммиака из бюретки не более того количества, которое необходимо для растворения образовавшегося темнобурого осадка. Затем из колбы (в) приливают некоторое количество раствора $AgNO_3$ и вновь по каплям приливают раствор аммиака и повторяют эти операции до тех пор, пока весь запасный раствор не будет использован. Последнее добавление должно состоять из $AgNO_3$ и раствор должен после этого умеренно помутнеть. Если же, наоборот, к концу раствор будет прозрачным, то нужно растворить несколько кристаллов $AgNO_3$ в дестиллированной воде и этим раствором обработать прозрачный раствор до

нового помутнения. Затем полученный раствор серебряной соли разбавляют до 500 *мл* дестиллированной водой и без фильтрования выливают его в склянку из коричневого стекла. Этот раствор, если он защищен от действия света, устойчив в течение почти неограниченного времени.

Раствор восстановителя. Раствор сегнетовой соли (раствор 3) в колбе (а) разбавляют дестиллированной водой до 500 *мл* и нагревают до кипения. К кипящему раствору сначала по каплям (замедлив кипячение!), а затем быстрее приливают раствор $AgNO_3$ (раствор 2). Образующееся коричневатое помутнение превращается в зеленовато-серый осадок. В течение 6 мин. еще продолжают слегка кипятить раствор, затем его фильтруют и сохраняют во второй коричневой склянке. Полученный таким образом раствор восстановителя устойчив в этих условиях в течение нескольких месяцев.

Серебрение. Для наведения небольших зеркал можно пользоваться хорошо промытым кристаллизатором или фотографической ванночкой для проявления. К большим зеркалам подклеивают непропускающие жидкость борты высотой 5 *см* из парафинированной бумаги и таким образом используют само зеркало в качестве дна ванны.

Для серебрения смешивают в мензурке одинаковые количества растворов серебра и восстановителя так, чтобы зеркало было покрыто их смесью приблизительно на 1 *см*. Смесь тотчас же выливают на зеркало и всю ванну энергично покачивают. Через несколько минут на зеркале и на стеклянных стенках мензурки образуется просвечивающий голубоватым светом быстро утолщающийся налет. Раствор мутнеет и на его поверхности начинают появляться небольшие частички серебра. После сливания раствора и кратковременного споласкивания зеркала дестиллированной водой серебрение повторяют со свежим раствором. Наконец, поверхность зеркала споласкивают дестиллированной водой, затем спиртом и, установив зеркало вертикально, оставляют его для высушивания. Лучше захватывать зеркало стеклянными крючками и пинцетами и не трогать его пальцами.

Если зеркало посеребрено с обратной стороны поверхности, то серебряный слой покрывают лаком (шеллак, цапоновый лак). Серебро, которое отложилось на другой стороне стекла, отмывают ватным тампончиком, смоченным сильно разбавленной азотной кислотой.

Полировка. Полировку проводят через день после серебрения. Для этого применяют замшу; выколачивают из нее пыль и обертывают ею пучок шерсти («полировочный мяч»). Этим мячом сначала осторожно, а затем все более сильно протирают зеркало. Если этого недостаточно, то мячом перетирают некоторое количество крокуса. После этого избыток крокуса счищают щеткой и снова продолжают полировку. Полученные по указанному методу зеркала отличаются золотистым блеском.

Литература. Bothe W., J. prakt. Chem., **42**, 191 (1863); Böttger R., Polytechn. Notizbl., **38**, 217 (1883); 39, 342 (1884); Kreusler H., Die Sterne, **9**, 42 (1929); Angerer E., Techn. Kunstgriffe, 5. Aufl., Braunschweig, S. 61.

КОЛЛОИДНОЕ СЕРЕБРО

К 200 *мл* 10%-ного раствора $AgNO_3$ прибавляют смесь из 200 *мл* 30%-ного раствора $FeSO_4$, 280 *мл* 40%-ного раствора цитрата натрия и около 50 *мл* 10%-ного раствора NaOH. Выпадающему осадку коллоидного серебра дают осесть, промывают его 4—5 раз методом декантации 10%-ным раствором нитрата аммония и, наконец, 2 раза 96%-ным спиртом. После этого осадок центрифугируют и осторожно высушивают на водяной бане или в эксикаторе.

Другие методы получения. 0,001 н. раствор $AgNO_3$ (100 *мл*) обрабатывают несколькими каплями свежеприготовленного раствора таннина и 1 каплей 1%-ного раствора соды. При нагревании образуется золь. [W. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 7, Aulf., 1930, S. 4].

0,001 н. раствор $AgNO_3$ (100 *мл*) по каплям восстанавливают при нагревании 0,005%-ным раствором гидразингидрата [Ag-золь по Гутбиру (цитировано по Оствальду)].

Золь серебра можно получить и путем электрического распыления следующим образом. Две серебряные палочки диаметром 2—3 *мм*, согнутые под прямым углом на нижних концах на 2 *см*, погружают в стакан, наполненный дестиллированной водой таким образом, чтобы концы палочек были расположены друг против друга. При напряжении 110 *в*, при коротком замыкании электродов должен быть ток 4—6 *а* (необходимо включить регулировочное сопротивление). В электрической дуге между концами обеих палочек образуется облачко коллоидного серебра. Весьма целесообразно прибавление нескольких капель 2%-ного раствора соды [G. Bredig, Angew. Chem., 1898, 951].

Свойства. Черный зернистый порошок, содержащий около 97% Ag; растворим в воде с образованием бурокрасного или черного весьма мелко раздробленного золя серебра.

Литература. Carey Lea M., Am. J. Sci., **37**, 476 (1889).

ИОДИСТОЕ СЕРЕБРО (ИОДИД СЕРЕБРА)

AgJ

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3$$
$$169{,}89 \quad 166{,}01 \quad 234{,}79 \quad 101{,}11$$

Иодистое серебро существует в двух модификациях: в гексагональной β-форме и в α-форме. Точка перехода β→α находится при 145,8°. При комнатной температуре скорость превращения столь незначительна, что обе формы устойчивы в отдельности или в смеси друг с другом. Выпадающее из растворов AgJ состоит обычно из смеси обеих модификаций. Если нет необходимости получить физически однородное AgJ, то можно в больших количествах получать химически чистое AgJ следующим образом.

83 *г* самого чистого иодида калия растворяют в 8,3 *л* дестиллированной воды, а 85 *г* самого чистого $AgNO_3$ растворяют в 8,5 *л* воды. Раствор KJ вливают при постоянном перемешивании в раствор $AgNO_3$. Сначала образуется жидкость, имеющая вид молока. Только под конец наступает выпадение хлопьевидного осадка. После 2—3-часового стояния сливают жидкость сифоном, а осадок переносят в 3-литровую колбу, добавляют 2 *л* дестиллированной воды и смесь сильно взбалтывают, так что образующиеся при этом небольшие комочки иодида разделяются на более мелкие частички. Хлопьевидный осадок быстро погружается на дно и приблизительно через 5 мин. прозрачную жидкость можно слить при помощи сифона. Осадок промывают по методу декантации до тех пор, пока в промывных водах больше не будет содержаться KNO_3. Промывные воды в течение одной почи оставляют в соприкосновении с осадком, так как иногда адсорбированный электролит может быть отмыт лишь медленно (испытание на присутствие KNO_3 производят путем выпаривания 200 *мл* промывной воды в платиновой чашке досуха и сравнения полученного при этом остатка с остатком от выпаривания такого же количества дестиллированной воды, примененной для промывания). Осадок переносят на фильтр из плотной бумаги и высушивают при 110—120°. Сухое AgJ легко перетирается в мелкий порошок.

Смешивание жидкости, равно как и промывание осадка AgJ, следует проводить в темноте. Только отмытый от посторонних примесей осадок может быть дальше подвергнут переработке на свету.

Свойства. Желтое кристаллическое вещество. AgJ в воде не растворяется; слабо растворимо в растворе аммиака. В значительной степени растворимо в концентрированной иодистоводородной кислоте и в концентрированном растворе иодидов щелочных металлов, в особенности при нагревании. Растворимо в растворе $Na_2S_2O_3$. Т. пл. 556,8°; т. кип. 1506°. Растворимость при 25° $0{,}25 \cdot 10^{-6}$ *г* на 100 *г* воды. Теплота образования —14,95 *ккал/моль*.

Гексагональное AgJ. AgJ, осажденное указанным выше способом, растворяют в концентрированном растворе KJ. После фильтрования раствор выливают в воду. AgJ выпадает в виде крупных хлопьев. Смесь декантируют до тех пор, пока при действии $AgNO_3$ в промывных водах не будет обнаруживаться ионов иода. AgJ отфильтровывают и высушивают при комнатной температуре. D_4^{30} $5{,}69_6$; $D_4^{145,80}$ 6,00; кристаллизуется по типу *B*4.

Кубическое AgJ. а) После растирания в порошок гексагонального AgJ или смесей обеих модификаций всегда образуется кубическое AgJ.

б) AgJ растворяют в концентрированном растворе $AgNO_3$. После фильтрования раствор выливают в воду. Выпадающее мелкозернистое AgJ медленно образует более крупные частицы. Его промывают водой по методу декантации до тех пор, пока в промывных водах уже нельзя будет установить присутствия ионов серебра. После этого его отфильтровывают и высушивают при комнатной температуре.

D_4^{30} $5{,}68_0$; $D_4^{145,80}$ $5{,}68_5$. Кристаллизуется по типу *B*3.

Литература. Kolkmeijer N. H., van Hengel J. W. A., Z. Kristallogr., A 88, 317 (1934).

ОКИСЬ СЕРЕБРА

Ag_2O

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$
$$339{,}78 \quad 80{,}02 \quad 231{,}76 \quad 170{,}02 \quad 18{,}02$$

Концентрированный раствор $AgNO_3$ смешивают в соответствующих количествах с разбавленным раствором NaOH (оба вещества следует растворять в дестиллированной воде, не содержащей двуокиси углерода). Выпавший осадок отделяют декантацией и промывают водой, не содержащей двуокиси углерода.

После отсасывания и центрифугирования окись серебра высушивают путем пропускания над ней при температуре 85—88° воздуха, не содержащего двуокиси углерода.

Другие методы получения. Ag_2O получают осаждением из разбавленного раствора $AgNO_3$ действием раствора $Ba(OH)_2$, при тщательной защите обоих растворов в смеси от доступа двуокиси углерода. [E. Laue, Z. anorg. Chem., **165**, 336(1927)].

Ag_2O можно получить и путем электролиза. 25—30%-ный раствор $NaNO_3$ подвергают электролизу при возможно невысокой плотности тока (в данном случае

имеет значение плотность тока у анода) и при возможно близком друг к другу расположении серебряного анода и никелевого катода при комнатной температуре [K. Merei, Magyar. chem. Folyoirat, 45, 197(1913)].

Свойства. Темнокоричневый или черно-коричневый порошок. Ag_2O нерастворима в воде, немного растворима в NaOH. Влажная Ag_2O очень мало чувствительна к действию света. При высушивании она незначительно восстанавливается. Т. пл. 300°(с разложением); D_4^{25} 7,220. Растворимость при 20° $2{,}14 \cdot 10^{-3}$ на 100 *г* воды. Кристаллизуется по типу *C*3. Теплота образования—6,95 *ккал/моль* (18°).

Литература. Madsen E. H., Z. anorg. Chem., 79, 197 (1913).

ПЕРЕКИСЬ СЕРЕБРА

Ag_2O_2

$$\underset{231{,}76}{Ag_2O} + \underset{112{,}22}{2KOH} + \underset{316{,}06}{2KMnO_4} = \underset{247{,}76}{Ag_2O_2} + \underset{394{,}26}{2K_2MnO_4} + \underset{18{,}02}{H_2O}$$

Растворы $AgNO_3$ и $KMnO_4$ смешивают друг с другом и добавляют к смеси избыток КОН. Выпавший осадок отфильтровывают через тигель со стеклянным пористым фильтром и промывают ледяной водой до тех пор, пока фильтрат не будет бесцветным, после чего высушивают его в течение 2 час. при 110° и затем в течение 24 час. оставляют в эксикаторе над P_2O_5.

Таким образом получают безводные препараты с содержанием до 60% Ag_2O_2.

Другие методы получения. Ag_2O_2 можно получить действием персульфата аммония или калия на раствор $AgNO_3$ [H. Marshall, J. Chem. Soc. (London), 59, 775 (1891)].

Ag_2O_2 получают также при действии содержащего озон кислорода при 240° на металлическое серебро. В присутствии Fe_2O_3 или платины в качестве катализатора эта реакция проходит также и при более низких температурах [W. Manchot, W. Kampschulte, Ber. dtsch. chem. Ges., 40, 2891(1907)].

Свойства. Серо-черный порошок; разлагается выше 100° на серебро и кислород. Растворима в концентрированной HNO_3. Из этого раствора снова выпадает при разбавлении. Разлагается горячей H_2SO_4 с выделением кислорода. Проявляет сильное окислительное действие D^{24} 7,483.

Литература. Jirsa F., Z. anorg. Chem., 225, 302 (1935).

ОРТОАРГЕНТИТ НАТРИЯ

Na_3AgO_2

$$\underset{231{,}76}{Ag_2O} + \underset{185{,}97}{3Na_2O} = \underset{417{,}74}{2Na_3AgO_2}$$

Чистую совершенно сухую Na_2O отвешивают без доступа влаги и двуокиси углерода. При таких же условиях отвешивают и сухую Ag_2O (высушенную в вакууме при 80°). Оба исходных материала очень тонко перемалывают и хорошо перемешивают в изображенной на рис. 55 (гл. I, стр. 60) вакуумной шаровой мельнице. Смесь без доступа воздуха переносят в лодочку из спекшейся жженой магнезии, находящуюся внутри защитной трубки из серебра или железа, которая в свою очередь помещена в трубку для нагревания (из тугоплавкого стекла или из кварца). Трубку затем эвакуируют и смесь нагревают до 400°. Чтобы продукт стал однородным, его снова перемалывают в порошок и нагревают.

Свойства. Мол. вес 208,87. Светлозеленый порошок, чрезвычайно чувствительный к действию влаги. При взаимодействии с небольшим количеством водяного пара окрашивается в черный цвет и разлагается. До 450° устойчив в вакууме.

Литература. Zintl E., Morawietz W., Z. anorg. Chem., 236, 372 (1938).

СЕРНИСТОЕ СЕРЕБРО [СУЛЬФИД СЕРЕБРА (I)]

Ag_2S

$$\underset{215{,}76}{2Ag} + \underset{32{,}07}{S} = \underset{247{,}83}{Ag_2S}$$

Пары чистой серы пропускают в токе азота при температуре 250° над чистым серебром. Сера и серебро находятся в двух различных лодочках в кварцевой трубке. Можно также еще с бóльшим успехом воспользоваться для помещения серы кварцевой трубкой длиной 18 *см* с внутренним диаметром 16 *мм*, имеющей посередине сужение. С одной стороны эта трубка открыта, а с другой—сужена и присоединена к коническому концу другой трубки. Серебро помещают в кварцевую трубку такой же ширины и длиной приблизительно 9 *см*; эта трубка на обоих концах сужена и на одном из концов пришлифована к первой кварцевой трубке. Другой конец ее пришлифован к газоотводной трубке, через которую улетучиваются непрореагировавшие пары серы (рис. 238). В первую камеру кварцевой трубки вводят в лодочке серу и для очистки перегоняют ее во вторую камеру (при температуре 350°). Кварцевые трубки с серой и серебром помещены в более широкую кварцевую трубку, которая находится в электрической печи; температуру в печи устанавливают на уровне 250°. Затем серебро подвергают действию паров серы в токе азота. Конденсацию избытка серы в газоотводной трубке предотвращают нагреванием, если необходимо, при помощи добавочной электрической печи. Для превращения 10 *г* серебра необходимо затратить, в зависимости от скорости тока азота, 6—8 час.

После окончания реакции соединения серы с серебром избыток серы в Ag_2S удаляют путем дальнейшего нагревания продукта реакции в токе азота, однако не выше 300°, так как иначе будет улетучиваться также и связанная сера.

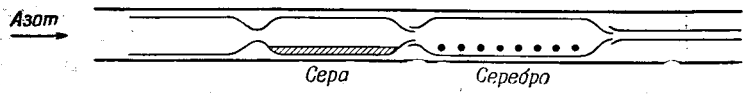


Рис. 238. Получение сернистого серебра.

Другие методы получения. Можно получить Ag_2S также и путем осаждения аммиачного раствора $AgNO_3$ действием H_2S. Осадок промывают водой и высушивают при 150° в токе CO_2. Избыток серы удаляют нагреванием в токе водорода до 350 —400° в течение 1 часа [Э. Брицке и А. Ф. Капустинский, Z. anorg. Chem., 205, 95 (1932)].

Ag_2S получают также сплавлением серебра с серой при вычисленном соотношении взятых в реакцию количеств под высоким давлением [A. M. Gaudin, D. W. Mcglashan, Econ. Geol., 33, 143 (1932)].

Свойства. Черное кристаллическое вещество. Ag_2S растворимо в растворе KCN, нерастворимо в водном аммиаке. Т. пл. 845°; точка перехода $\beta\text{-}Ag_2S \rightarrow \alpha\text{-}Ag_2S$ равна 179°. $\beta\text{-}Ag_2S$ кристаллизуется в ромбической системе, $\alpha\text{-}Ag_2S$—в кубической системе. Теплота образования—7,51 *ккал*. D_4^{20} 7,234 $D_4^{176,4}$ 7,072.

Литература. Hönigschmid O., Sachtleben R., Z. anorg. Chem., **195**, 207 (1931).

СЕЛЕНИСТОЕ СЕРЕБРО [СЕЛЕНИД СЕРЕБРА (I)]

Ag_2Se

$$2Ag + Se = Ag_2Se$$
$$215{,}76 \quad 78{,}96 \quad 294{,}72$$

Пары селена пропускают в токе сухого азота, не содержащего кислород, при 400° над металлическим серебром, находящимся в лодочке, помещенной в кварцевую трубку. Перед лодочкой, в которой находится серебро, помещена такая же лодочка с селеном. Обе лодочки следует нагревать двумя электрическими печами до различных температур. Селен нагревают до 300°, серебро—до 400° (см. рис. 238, получение Ag_2S). Пары селена пропускают до тех пор, пока за серебром не начнут осаждаться значительные количества селена. Затем в печи поддерживают еще в течение некоторого времени температуру 400°, чтобы в случае необходимости удалить селен, который мог выделиться на поверхности препарата. Превращение 5 *г* серебра в селенид требует 6—8 час. времени. Диссоциация начинается при температуре выше 400°.

Другой метод получения. Селенид серебра можно получить путем взаимодействия растворимых солей серебра с CuSe. При взаимодействии с Cu_2Se и Cu_3Se_2 выделяется одновременно также и металлическое серебро [W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, Z. anorg. Chem., **210**, 378 (1933)].

Свойства. Черное кристаллическое вещество. Точка перехода $\beta\text{-}Ag_2Se$ (ромбической системы) $\rightarrow \alpha\text{-}Ag_2Se$ (кубической системы) находится при 133°. D_4^{22} 8,187. Теплота образования—1 *ккал/моль*.

Литература. Hönigschmid O., Kapfenberger W., Z. anorg. Chem., 212, 198 (1933).

ТЕЛЛУРИСТОЕ ЗАКИСНОЕ СЕРЕБРО [ТЕЛЛУРИД СЕРЕБРА (I)]

Ag_2Te

$$2Ag + Te = Ag_2Te$$
$$215{,}76 \quad 127{,}61 \quad 343{,}37$$

Ag_2Te получают путем пропускания паров теллура над серебром. В качестве газа, переносящего пары теллура, пользуются азотом. Температура реакции доходит до 470°. Пропускание паров теллура должно производиться медленно, т. е. в пространство, в котором протекает реакция, не следует пропускать более значительное количество теллура, чем то, которое в данную минуту может вступить во взаимодействие с серебром. Устройство установки такое же, как и при получении Ag_2Se. Превращение 3 *г* серебра в Ag_2Te продолжается в течение 72—96 час. Избыток теллура удаляют путем нагревания в высоком вакууме при 500—540°. Препарат получается в виде красивых кристаллов.

Другой метод получения. Ag_2Te можно получить при нагревании серебра в фарфоровом тигле в атмосфере паров теллура без доступа воздуха [P. Rahlfs, Z. phys. Chem., (B) **31**, 157 (1936)].

Свойства. Черно-серое кристаллическое вещество. Точка превращения $\beta\text{-}Ag_2Te$ (ромбической системы) $\rightarrow \alpha\text{-}Ag_2Te$ (кубической системы) находится при 149,5°. D_4^{20} 8,318.

Литература. Hönigschmid O., Z. anorg. Chem., **214**, 281 (1933).

СУЛЬФАТ СЕРЕБРА (I)

Ag_2SO_4

$$2AgNO_3 + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2HNO_3$$
$$339{,}78 \quad 98{,}09 \quad 311{,}83 \quad 126{,}04$$

Самый чистый $AgNO_3$ перекристаллизовывают из чистой концентрированной HNO_3, растворяют в небольшом количестве воды и обрабатывают чистой H_2SO_4 (1 : 1). Выпадающий

осадок Ag_2SO_4 высушивают центрифугированием и растворяют в горячей концентрированной H_2SO_4 (в платиновой чашке), после чего для удаления HNO_3 раствор подвергают в течение нескольких минут кипячению. Кристаллизующийся при охлаждении кислый сульфат центрифугируют и обрабатывают в платиновой чашке водой. При этом нормальная соль выкристаллизовывается в виде мелкого порошка с выделением тепла. Жидкость декантируют и осадок промывают чистой водой до исчезновения кислой реакции промывных вод. Осадок высушивают сначала в центрифуге, а затем в воздушной бане при 110°. При всех операциях необходимо тщательно оберегать продукт от доступа пыли.

Другие методы получения. Ag_2SO_4 можно получить при взаимодействии раствора $AgNO_3$ с раствором Na_2SO_4. Для получения Ag_2SO_4 можно также растворить чистое серебро в чистой серной кислоте. [O. Hönigschmid, R. Sachtleben, loc. cit.]. Мелкораздробленное серебро можно получить при растворении Ag_2SO_4 и осаждении спиртом. Продукт реакции высушивают в вакууме при 100°. [H. Hahn, E. Gilbert, Z. anorg. Chem., 258, 91(1949)].

Свойства. Бесцветное кристаллическое вещество, труднорастворимое в воде. На свету в незначительной степени восстанавливается с легким окрашиванием в фиолетовый цвет. Ag_2SO_4 разлагается при температуре плавления, после чего оказывается окрашенным в желтый цвет. При взаимодействии с газообразной SO_3 он снова обесцвечивается. Т. пл. 657°. Разлагается при 1085°. D_4^{15} 5,460. Кристаллизуется в ромбической системе. Теплота образования — 172,6 *ккал/моль*. Растворимость при 18° $2{,}57 \cdot 10^{-2}$ *г* на 100 *г* воды.

Литература. Richards Th. W., Jones G., Z. anorg. Chem., 55, 72 (1907).

СУЛЬФИТ СЕРЕБРА

Ag_2SO_3

$$2AgNO_3 + Na_2SO_3 = Ag_2SO_3 + 2NaNO_3$$
$$339{,}78 \quad 126{,}06 \quad 295{,}83 \quad 170{,}02$$

Раствор $AgNO_3$ обрабатывают при комнатной температуре соответствующим количеством раствора Na_2SO_3. При этом выпадает осадок Ag_2SO_3. Его отфильтровывают, промывают прокипяченной водой и высушивают в вакууме.

Другой метод получения. Ag_2SO_3 получают путем осаждения раствора $AgNO_3$ сернистой кислотой [Muspratt J., Liebigs Ann., 50, 286(1853)].

Свойства. Бесцветный порошок, труднорастворимый в воде, растворимый в водном растворе аммиака. На свету, как и при нагревании, происходит разложение. При этом образуются дитионат и сульфат. Ag_2SO_3 нерастворим в жидкой SO_2.

Литература. Berthier P., Ann. chim. phys., (3) 7, 82 (1817); Seubert K., Elten M., Z. anorg. Chem., 4, 44 (1894).

АМИД СЕРЕБРА

$AgNH_2$

$$AgNO_3 + KNH_2 = AgNH_2 + KNO_3$$
$$169{,}89 \quad 55{,}13 \quad 123{,}91 \quad 101{,}11$$

При действии амида калия, растворенного в жидком аммиаке, на нитрат серебра, также растворенного в том же растворителе, образуется амид серебра. Реакцию лучше проводить в трубке с двумя коленами, изображенной на

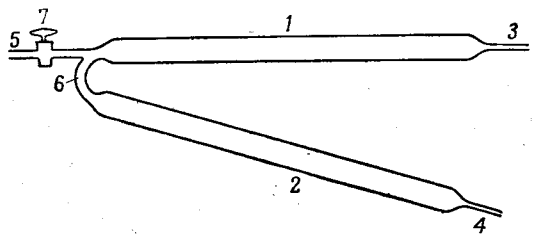


Рис. 239. Получение амида серебра.
1, *2*—колена трубки; *3*, *4*—концы колен трубок *1* и *2*; *5*—отверстие трубки; *6*—точка отпайки; *7*—кран.

рис. 239, причем раствор KNH_2 приливают к избытку раствора $AgNO_3$. При этом выделяется $AgNH_2$.

а) KNH_2

В первую очередь в колене *1* получают KNH_2 из калия и аммиака. Для этого отверстие трубки *5* сначала соединяют с источником совершенно сухого аммиака и весь прибор высушивают путем пропускания через него аммиака и нагревания. Затем конец трубки *3* на время закрывают пробкой и в токе аммиака через конец *4* вводят калий, не содержащий окиси, с несколькими миллиграммами губчатой платины в качестве катализатора. После этого конец трубки *4* расплавляют и наплавляют на нем толстый сплошной кончик, создавая необходимую для стеклодувной работы разницу давления путем попеременного кратковременного закрытия и открытия отверстия трубки *3* пальцем. В колено *1* помещают после этого $AgNO_3$, высушивают его в токе аммиака и закрывают конец *3* этого колена путем расплавления и выдувания. В этом случае необходимое давление достигается путем удаления стержня из крана *7* и зажимания пальцами обоих освободившихся отверстий у крана. После этого колено *2* погружают в ледяную воду и наполняют почти на $^1/_4$ аммиаком путем конденсации последнего в колене. 1 *г* калия превращается в присутствии платины в течение 15 мин. в KNH_2. После окончания реакции образовавшийся водород выпускают через кран *7*.

б) $AgNH_2$

Подобным же образом растворяют в жидком аммиаке и $AgNO_3$, находящийся в колене *1*, и после этого наполняют наполовину оба колена жидким аммиаком. Растворы, сделавшиеся однородными, соединяют друг с другом, приливая раствор KNH_2 к раствору $AgNO_3$. Выпавший осадок $AgNH_2$ хорошо оседает на дно, и его очищают по методу декантации жидким аммиаком. Для этой цели находящийся над осадком жидкий аммиак переливают в колено *2* и после этого снова перегоняют его в колено *1* (помещая колено *2* в тепловатую воду, а колено *1* в ледяную воду). Осадок хорошо встряхивают с находящимся над ним конденсированным аммиаком, дают ему осесть и находящийся над ним жидкий аммиак снова переливают в колено *2*. Эту операцию повторяют много раз. Наконец, над осадком в колене *1* конденсируют высокий слой жидкого аммиака, опускают это колено в баню, охлажденную до —35°, открывают кран *7* для установления внутри установки давления в 1 *ат* и отпаивают трубку около точки *6*. Жидкий аммиак медленно выпускают через кран *7* и в заключение при помощи вакуумного насоса удаляют остатки аммиака.

Очень удобно проводить эту реакцию также и в установке, изображенной на рис. 69 (стр. 67), которая представляет собой дальнейшее усовершенствование установки, описанной выше, и имеет по сравнению с последней различные преимущества.

Свойства. Белый сравнительно объемистый осадок (во влажном состоянии). Растворим в растворах аммонийных солей и в избытке KNH_2, растворенных в абсолютном аммиаке; нерастворим при избытке $AgNO_3$. На свету окрашивается в черный цвет. При высушивании осадок сильно сжимается и приобретает грязный цвет. В сухом состоянии он отличается чрезвычайной взрывчатостью. По всей вероятности, получить его в совершенно чистом состоянии невозможно.

Литература. Franklin E. C., Z. anorg. Chem., **46**, 1 (1905); Juza R., ibid., **231**, 121 (1937).

АЗИД СЕРЕБРА

AgN_3

$$AgNO_3 + NaN_3 = AgN_3 + NaNO_3$$
$$169{,}89 \quad 65{,}02 \quad 149{,}89 \quad 85{,}01$$

Раствор NaN_3 обрабатывают на холоду небольшим избытком раствора $AgNO_3$. Выпадающий осадок AgN_3 отделяют декантацией, отфильтровывают, промывают водой, затем спиртом и эфиром и высушивают в вакууме над концентрированной H_2SO_4.

Другие методы получения. $AgNO_3$ можно получить путем медленного прибавления 1%-ного раствора $AgNO_3$ к 1,5%-ному раствору азотистоводородной кислоты, полученной из NaN_3 перегонкой с H_2SO_4.

Из осадка вымывают ионы серебра [F. V. Friedländer, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1945 (1918); Curtius Th., Ber. dtsch. chem. Ges., **23**, 3027(1890)]. Можно получить AgN_3 из насыщенного на холоду раствора $AgNO_3$, действуя на него сульфатом гидразина [A. Angeli, Atti Accad. Linc., **2**, 569 (1893)].

Свойства. Бесцветные кристаллические иглы, труднорастворимые в воде и азотной кислоте; легко растворимые в водном растворе аммиака. Чрезвычайно взрывчатое вещество. Чувствительно к толчку и нагреванию. При нагревании до 170—180° белый AgN_3 окрашивается в серо-фиолетовый цвет. Температура бурного разложения равна приблизительно 300°. Т. пл. 252°; кристаллизуется в ромбической системе. Теплота образования 67,3 *ккал/моль*.

Литература. Tammann G., Kröger C., Z. anorg. Chem., **169**, 16 (1928).

НИТРИД СЕРЕБРА

Ag_3N

Концентрированный раствор AgCl в аммиаке обрабатывают едким кали (в виде шариков) до тех пор, пока не прекратится вскипание выделяющегося аммиака. Смесь разбавляют дестиллированной водой, отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают водой до нейтральной реакции фильтрата. Еще влажный препарат смывают из промывалки струей воды в фарфоровую чашку, в которой его можно сохранять под водой в течение продолжительного времени без разложения.

Препараты содержат незначительные количества AgCl и серебра, однако не содержат примеси Ag_2O.

Другие методы получения. Ag_3N можно получить путем растворения Ag_2O в концентрированном водном растворе аммиака. Раствору дают постоять на воздухе или его нагревают на водяной бане. Можно также осадить препарат из раствора спиртом. Препарат получается нечистый, содержащий переменные количества Ag_2O и серебра [F. Raschig, Liebigs Ann., **233**, 93(1886)].

Для получения Ag_3N можно оставить в эксикаторе $AgF \cdot 2NH_3$ стоять в течение нескольких суток над серной кислотой. В препаратах примесь Ag_2O отсутствует, но содержится значительная примесь серебра. Выход Ag_3N по этому методу незначителен [L. J. Olmer, Dervin, Bull. soc. chim. France, (4)35, 152(1924)].

Синоним. Гремучее серебро Бертолле.

Свойства. Мол. вес 337,65. Черные хлопья; иногда препарат имеет вид черных блестящих кристаллов (получение по Рашигу, loc. cit). Нерастворим в воде, растворим в разбавленных минеральных кислотах; с концентрированными кислотами реагирует со взрывом. На воздухе в сухом и влажном состояниях устойчив; при 25° медленно разлагается. В вакууме разлагается при комнатной температуре. Разлагается со взрывом на воздухе при температуре около 165°.

Очень чувствителен даже и во влажном состоянии к соприкосновению с твердыми предметами. В сухом виде чрезвычайно чувствителен к прикосновению, во влажном состоянии сравнительно безопасен в обращении. Препарат, полученный по Рашигу, легко взрывается. D_4^{19} 9,0. Кристаллизуется в кубической системе. Теплота образования 61,0 *ккал*.

Литература. Hahn H., Gilbert E., Z. anorg. Chem., **258**, 77 (1949).

АЦЕТИЛИД СЕРЕБРА

Ag_2C_2

$$2AgNO_3 + C_2H_2 = Ag_2C_2 + 2HNO_3$$
$$339{,}78 \quad 22{,}4\ л \quad 239{,}78 \quad 126{,}04$$

Через раствор $AgNO_3$, к которому добавлен в большом избытке аммиак, пропускают чистый ацетилен. При этом выпадает белый осадок Ag_2C_2. Его отфильтровывают, промывают водой, затем спиртом и эфиром, после чего высушивают в эксикаторе над P_2O_5.

Свойства. Белый порошок, чувствительный к действию света, очень взрывчатый, в особенности в сухом состоянии. В воде малорастворим и гидролизуется; равным образом мало растворим и в щелочах. Растворим в растворах KCN с образованием ацетилена.

HCl разлагает Ag_2C_2 на AgCl и ацетилен.

Литература. Eggert J., Z. Elektrochem, **24**, 150 (1918).

КАРБОНАТ СЕРЕБРА

Ag_2CO_3

$$2AgNO_3 + Na_2CO_3 = Ag_2CO_3 + 2NaNO_3$$
$$339{,}78 \quad 106{,}00 \quad 275{,}77 \quad 170{,}02$$

Раствор $AgNO_3$ обрабатывают карбонатом или бикарбонатом щелочного металла. При осаждении карбонатом необходимо избегать избытка осаждающего реактива, так как иначе осадок Ag_2CO_3 будет содержать примесь окиси. Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают до постоянного веса над H_2SO_4 и затем P_2O_5. Он содержит еще следы воды.

Чистый карбонат серебра можно в связи с его светочувствительностью получить лишь при красном свете.

Другой метод получения. Карбонат серебра можно получить электролизом 0,02 *М* раствора $NaHCO_3$ с серебряным анодом и с платиновым катодом. Ag_2CO_3 выделяется в виде кристаллического осадка на серебряном аноде. [P. Demers, Can. J. Res., A **17**, 77 (1939)].

Свойства. Светложелтый порошок, очень мало растворимый в воде, растворимый в концентрированных растворах карбонатов щелочных металлов, в растворе KCN, в HNO_3 и в H_2SO_4. При нагревании отщепляет двуокись углерода (давление двуокиси углерода при 218°=752 *мм* рт. ст). D_4^{20} 6,077. Теплота образования—120,8 *ккал* (25°); растворимость (25°) $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ *г* на 100 *г* воды.

Литература. Jeffrey G. H. G., Warnington A. W., Chem. News, **132**, 373 (1939).

НИТРИТ СЕРЕБРА

$AgNO_2$

$$AgNO_3 + KNO_2 = AgNO_2 + KNO_3$$
$$169{,}89 \quad 85{,}11 \quad 153{,}89 \quad 101{,}11$$

К раствору 16 частей $AgNO_3$ добавляют раствор 10 частей KNO_2. При этом выпадает бледножелтый осадок, который, однако, в большинстве случаев загрязнен примесью некоторого количества Ag_2O. Для очистки от Ag_2O его перекристаллизовывают из воды при 70°. При охлаждении выкристаллизовывается $AgNO_2$ в виде тонких, как волос, почти бесцветных игл. Во избежание разложения при действии света рекомендуется проводить синтез $AgNO_2$ при красном освещении.

Свойства. Бесцветные или желтоватого цвета иглы, немного растворимые в воде. Растворимость сильно возрастает с повышением температуры: (15°) 0,28; (60°) 1,38 *г* на 100 *г* воды. Растворим в избытке нитритов с образованием комплексных солей. $AgNO_2$ на свету чернеет и разлагается при 140°. При нагревании сухой соли распадается с выделением серебра и двуокиси азота. В водном растворе в особенности при кипячении постепенно разлагается с выделением серебра, $AgNO_3$ и окиси азота. D_4^{25} 4,453. Кристаллизуется в ромбической системе. Теплота образования —11,6 *ккал/моль*.

Литература. Ketelaar J. A. A., Z. Kristallogr., (A) **95**, 383 (1936).

ТАРТРАТ СЕРЕБРА

$Ag_2C_4H_4O_6$

$$2AgNO_3 + KNaC_4H_4O_6 = Ag_2C_4H_4O_6 + (\cdot 4H_2O) + KNO_3 + NaNO_3$$
$$339{,}78 \quad 282{,}25 \quad 363{,}83 \quad 101{,}11 \quad 85{,}01$$

Соответствующие количества $AgNO_3$ и тартрата калий-натрия (сегнетовой соли) растворяют в воде и растворы сливают вместе. Спиртом осаждают нерастворимый в нем тартрат серебра в виде белого творожистого осадка. Его отфильтровывают тотчас же через нуч со стеклянным фильтром или через воронку Бюхнера. Осадок промывают водным раствором спирта до полного удаления ионов серебра. Для дальнейшей очистки его перекристаллизовывают из воды, нагретой до 80°, причем образуется немного Ag_2O. После фильтрования водного раствора тартрат снова осаждают спиртом, отфильтровывают осадок, промывают его слегка

водным, а затем чистым спиртом или ацетоном и высушивают в вакууме над H_2SO_4.

В связи с светочувствительностью этого соединения лучше всего проводить этот синтез в темноте.

Другой метод получения. К разбавленному нагретому до 80° раствору $AgNO_3$ прибавляют горячей умеренно концентрированной сегнетовой соли до тех пор, пока пропадающий сначала осадок перестанет растворяться. После охлаждения выкристаллизовывается тартрат серебра в виде тонких чешуек, которые после промывания имеют белый цвет и отличаются металлическим блеском [L. Redtenbacher, loc. cit.]

Свойства. Белый порошок, или кристаллические чешуйки, не вполне устойчивые на дневном свету. Растворим в разбавленной азотной кислоте, мало растворим в воде, нерастворим в спирте, ацетоне и эфире. При взаимодействии с NH_4OH и с NaOH разлагается с выделением Ag_2O. При нагревании сухой соли выделяется двуокись углерода. После разложения соли остаются пировиноградная кислота и металлическое серебро. D_4^{15} 3,432. Растворимость при 25° 0,20 *г* на 100 *г* воды.

Литература. Redtenbacher L., Liebigs Ann., **38**, 132 (1841); Sauer H., неопубликованные данные.

ПЕРОКСИДИСУЛЬФАТ ОРТОФЕНАНТРОЛИНСЕРЕБРА (II)

$[Ag\ phen_2]S_2O_8$

$$\underset{339,78}{2AgNO_3} + \underset{720,80}{4C_{12}H_8N_2} + \underset{684,66}{3(NH_4)_2S_2O_8} =$$

$$= \underset{1320,84}{2[Ag(C_{12}H_8N_2)_2]S_2O_8} + \underset{264,30}{2(NH_4)_2SO_4} + \underset{160,10}{2NH_4NO_3}$$

При добавлении к раствору $AgNO_3$ двойного молярного количества водного раствора ортофенантролина выпадает бесцветный студенистый осадок, который после прибавления концентрированного раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ очень быстро приобретает красно-бурый цвет и после некоторого стояния превращается в мелкие кристаллы. Осадок отсасывают, промывают холодной водой, высушивают сначала спиртом и эфиром, затем в эксикаторе. Выход количественный.

Свойства. Мол. вес 660,16. Шоколадно-коричневый, очень устойчивый, нерастворимый в воде кристаллический порошок. Легко растворяется с образованием темнокоричневого раствора в холодной азотной кислоте без разложения. Из этого раствора при его обработке концентрированным раствором $NaClO_4$ легко осаждается перхлорат. Со щелочами образуется окись серебра (II).

Литература. Hieber W., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 2149 (1928).

ЗОЛОТО ВЫСШЕЙ ОЧИСТКИ

20 *г* золота растворяют в стакане емкостью 800 *мл* в царской водке и раствор упаривают до образования густого сиропа. Путем пятикратного упаривания на паровой бане каждый раз с 20 *мл* соляной кислоты (4 : 1) азотную кислоту отгоняют. Сиропообразный остаток растворяют в 650 *мл* горячей воды и перемешивают раствор до тех пор, пока все, что может раствориться, не перейдет в раствор. Затем в течение 8 суток препарату дают оседать в атмосфере, не содержащей пыли. Осадок состоит из AgCl с небольшой примесью золота, палладия, кремнезема и т. д. Раствор золота отфильтровывают через двойной плотный бумажный фильтр без перемешивания остатка, находящегося на дне. Этот остаток, как и все дальнейшие, уже более не подвергают переработке на золото. Как известно, золото, осажденное действием SO_2, содержит еще палладий, а золото, осажденное щавелевой кислотой, содержит еще медь, свинец и другие металлы. Поэтому находят применение оба метода. В нагретый до 80° раствор пропускают SO_2. Для количественного отделения золота раствор осторожно нейтрализуют аммиаком (1 : 1) и дают золоту оседать в течение ночи. Выделившееся губчатое золото промывают по методу декантации горячей водой, нагревают в течение 4 час. на водяной бане с концентрированной соляной кислотой, после чего промывают горячей водой до полного удаления кислоты. Золото снова растворяют в стакане. Вся обработка имеет своей целью удалить серебро, медь, никель, цинк и свинец, и ее повторяют 8 раз. Затем в течение 12 час. продукт настаивают с раствором аммиака (1 : 1), промывают водой до удаления аммиака, нагревают с горячей концентрированной азотной кислотой в течение 4 час. на паровой бане, затем декантируют, добавляют раствор аммиака (1 : 1) и промывают осадок водой. Губчатое золото растворяют в разбавленной царской водке, раствор упаривают с HCl, разбавляют водой, декантируют и фильтруют. Из раствора золото осаждают путем осторожного добавления (опасаться вспенивания!) порошкообразной кристаллической щавелевой кислоты, всыпаемой небольшими порциями. В случае если раствор сохраняет желтую окраску, его осторожно нейтрализуют аммиаком и добавляют еще некоторое количество щавелевой кислоты до тех пор, пока раствор не станет бесцветным. Полученное таким образом губчатое золото растворяют и осаждают вторично щавелевой кислотой. В этом случае оно не содержит палладия. В заключение золото еще раз растворяют, снова осаждают действием SO_2, настаивают с концентрированной кислотой и промывают водой. Последние следы соляной

кислоты удаляют раствором аммиака. После этого продукт переводят в глазурованную фарфоровую чашку и высушивают при 110°. Выход составляет 75—80%. В полученном таким образом золоте при помощи спектроскопа не удается обнаружить примесей меди, серебра, никеля, цинка и металлов группы платины.

Другие методы получения. Чистое золото может быть получено и по методу Г. Крюсса, однако оно, вероятно, не отличается такой совершенной чистотой, как золото, полученное по первому методу [G. Krüss, Liebigs Ann., 238, 43(1887)].

При применении метода эфирной экстракции $AuCl_3$ все примеси составляют около 0,001% [F. Mylius, Z. anorg. Chem., 70, 203 (1911)].

Свойства. Порядковый номер 79. Ат. вес 197,2. Т. пл. 1063°; т. кип. 2960°. $D_4^{17,5}$ 19,29. Кристаллизуется по типу $A1$.

Литература. Wright Th. A., Metals and Alloys, 3, 146 (1932).

ЗОЛОТО ИЗ ОСТАТКОВ

I. ИЗ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ВАНН

В раствор, содержащий золото, помещают наполненный раствором NaCl глиняный цилиндр с цинковым электродом. В раствор золота вводят латунную пластинку и оба электрода соединяют проводником. Золото отлагается в течение нескольких недель полностью на латунном электроде. Этот электрод в течение названного времени один или два раза возобновляют, а цинковый электрод несколько раз протравливают.

II. ИЗ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ВАНН (ИЗ ВИРАЖНЫХ ВАНН)

По Гаугку, использованные ванны доводят при помощи Na_2CO_3 до щелочной реакции, смешивают со спиртовым раствором анилина и в течение 8 час. подвергают действию солнечного света. Золото полностью выделяется из жидкости.

По Эдеру, к отработанным золотым виражным ваннам добавляют приблизительно по 2 *г* цинковой пыли на литр и время от времени их встряхивают. Из образующихся при этом осадков действием разбавленной азотной кислоты удаляют цинк, после чего выделяют из них золото.

III. ИЗ ОБРЕЗКОВ («КРЕЦОВ»), СОДЕРЖАЩИХ ЗОЛОТО И СЕРЕБРО

Обрезки прокаливают и остающуюся золу кипятят с концентрированной азотной кислотой для удаления серебра и других металлов. После фильтрования разбавленного раствора остаток нагревают в продолжение 24 час. на паровой бане с царской водкой. Из фильтратов, содержащих золото, его осаждают действием $FeSO_4$ и подвергают дальнейшей обработке.

IV. ИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Сплавы, содержащие золото, по возможности тонко измельчают и нагревают с концентрированной соляной кислотой на песчаной бане. При этом время от времени добавляют по каплям концентрированную азотную кислоту. После полного растворения раствор упаривают в фарфоровой чашке на паровой бане, тщательно предотвращая возможность проникновения пыли. Упаривание производят до тех пор, пока жидкость при охлаждении не затвердеет. Тогда полученную массу растворяют в значительных количествах воды, дают раствору некоторое время постоять и отфильтровывают выделившееся AgCl. Из раствора при нагревании золото осаждают избытком раствора $FeCl_2$. Затем жидкость декантируют и осадок кипятят с разбавленной соляной кислотой до тех пор, пока последняя не утратит желтую окраску. После этого жидкость фильтруют и остаток сплавляют после его высушивания в фарфоровом тигле с бурой. При более строгих требованиях к чистоте препарата процесс отделения повторяют. Из фильтрата можно, кроме того, при действии железа или цинка выделить платину, палладий и в отдельных случаях таллий.

Другие методы получения. Золото можно получить восстановлением его из раствора, не содержащего серебра, путем вливания раствора соли золота в подкисленный раствор $FeSO_4$. При этом образуется очень мелко раздробленное золото [R. Otto, Liebigs Ann., 26, 86 (1832)].

Можно получить металлическое золото также и путем восстановления при действии H_2O_2 в щелочном растворе. [L. Vanino, L. Seemann, Ber. dtsch. chem. Ges., 32, 1968(1899)]. Раствор золота выливают при 100° в раствор $HgNO_3$. При этом получают очень мелко раздробленное золото [L. Vanino, Handbuch der präp. Chem., BI, Stuttgart, 1921, S. 520]. Там же описано восстановление щавелевой кислотой. Золото может быть выделено электролитически из сплавов, содержащих серебро и платину [W. Möbius, Berg. u. hüttenm. Ztg., 44, 447(1895); 47, 324 (1888); Chem. Ztg., 15, Rep. 18 (1891); E. Wohlwill, Z. Elektrochem., 4, 379 (1897)].

Литература. I. Plage, Industr. Bl., 1878, 190.
II. Haugk, F. Phot. Arch., 1877, 6; Eder J. M., Rezepte, Tabellen u. Arbeitsvorschriften f. d. Photographie, Halle, 1949, S. 224.
III. Adolphi W., Chem. Ztg., 52, 109 (1928).
IV. Bender A., Anleitung z. Darstellung anorg. Präparate, Stuttgart, 1893.

КОЛЛОИДНОЕ ЗОЛОТО

I. РАСТВОР

120 *мл* самой чистой дважды перегнанной при помощи серебряного холодильника воды нагре-

вают с 2,5 *мл* раствора 6 *г* $H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$ в 1 *л* воды, как можно быстрее доводя раствор до кипения, и незадолго до кипения обрабатывают его 3 *мл* раствора самого чистого поташа (0,18 н.). Тотчас же после вскипания добавляют при энергичном взбалтывании раствора (или при размешивании его стеклянной палочкой из иенского стекла) 3—5 *мл* разбавленного раствора формальдегида (1,3 *мл* 40%-ного раствора формальдегида на 100 *мл* воды) и, продолжая взбалтывание, ожидают наступления реакции, которая в большинстве случаев начинается через несколько секунд, самое позднее, через 1 мин. При этом раствор окрашивается в густой красный цвет. После этого раствор еще раз в течение незначительного времени кипятят, пока не исчезнет запах формальдегида.

Другие методы получения. Коллоидный раствор золота получают путем восстановления раствора $HAuCl_4$ эфирным раствором фосфора [R. Zsigmondy, P. A. Thiessen, loc. cit.], путем восстановления раствора $HAuCl_4$ гидразингидратом или хлористым фенилгидразонием [A. Gutbier, F. Resenscheck, Z. anorg. Chem., 39, 112(1904)], а также восстановлением цитарином (ангидрометиленлимоннокислым натрием) [L. Vanino, Koll. Z., 20, 122 (1917)], восстановлением раствором формальдегида, содержащим щелочь [P. P. Weimarn, Koll. Z., 33, 75 (1923)].

Золотой золь может быть также получен электрическим распылением золота [The Svedberg, Ber. dtsch. chem. Ges., 39, 1705 (1906); G. Bredig, Angew. Chem., 1898, S. 950; E. F. Burton, Phil. Mag. J. Sci., 11, 425 (1906)].

Свойства. Золь темнокрасного цвета; величина частиц около $1\cdot 10^{-7}$—$6\cdot 10^{-7}$ *см*. Очень чувствителен к действию электролитов. При помощи диализа можно получить более концентрированные растворы (с содержанием до 0,12% золота).

Литература. Zsigmondy R., Thiessen P. A., Das kolloide Gold, Leipzig, 1925, S. 33.

II. ТВЕРДОЕ КОЛЛОИДНОЕ ЗОЛОТО

10 частей лизальбиновокислого натрия обрабатывают в водном растворе большим избытком раствора едкого натра и затем концентрированным раствором 8 частей хлорида золота (III). Раствор, окрашивающийся постепенно в красно-бурый цвет, нагревают на паровой бане до тех пор, пока проба не будет вступать в реакцию с гидразингидратом. Во время нагревания оседает небольшое количество нерастворимого золота в виде тяжелого темно-фиолетового осадка. В заключение раствор подвергают диализу и выпаривают на водяной бане при умеренной температуре. Таким образом получают корку, прочно прилипающую к стенкам чашки.

Другой метод получения. Коллоидное золото может быть получено при действии протальбиновокислого натрия в качестве защитного коллоида [C. Paal, loc. cit.].

Свойства. Темнобурый порошок со слабым блеском. В воде легко растворим.

Литература. Paal C., Ber. dtsch. chem. Ges., 35, 2236 (1902).

ХЛОРИСТОЕ ЗОЛОТО [ХЛОРИД ЗОЛОТА (I)]
AuCl

AuCl можно получить путем термического разложения хлорного золота (III), содержащего золотохлористоводородную кислоту:

$$\underset{(\cdot 4H_2O)}{HAuCl_4} = AuCl + HCl + Cl_2.$$
$$412{,}1 \qquad 232{,}7 \qquad 36{,}5 \qquad 70{,}9$$

Из раствора 5—10 *г* золота в царской водке отгоняют растворитель при температуре водяной бани в вакууме, достигаемом при действии водоструйного насоса (при этом пропускают через капилляр двуокись углерода в качестве защитного газа). Для вытеснения азотной кислоты жидкость упаривают таким же путем еще два раза с концентрированной соляной кислотой, а остающийся темнокрасно-бурый расплав выливают в чашку, в которой он затвердевает с образованием кристаллической массы. Эту массу нагревают в высоком вакууме при 100° до тех пор, пока не перестанет обнаруживаться заметное давление паров. При этом $HAuCl_4$ снова становится жидкой. В связи с наблюдающимся небольшим разбрызгиванием расплава необходимо соблюдать осторожность. Только тогда, когда вся вода будет удалена, нагревание доводят до 156° (кипящий бромбензол в качестве нагревательной жидкости). При более высокой температуре (170—205°) разложение заканчивается в течение нескольких часов.

Другие методы получения. Хлорид золота можно получить путем термического разложения $AuCl_3$ на воздухе при 185° [J. Thomsen, J. prakt. Chem., 13, 337(1876)], а также путем разложения $AuCl_3$ в токе сухого HCl при 175° [M. E. Diemer, J. Am. Chem. Soc., 35, 552(1913)]. AuCl можно также получить путем разложения $AuCl_3$ в токе сухого воздуха [F. H. Campbell, Chem. News, 96, 17(1907)].

Полученные перечисленными выше методами препараты не могут считаться вполне чистыми.

Свойства. Светложелтые нерасплывающиеся кристаллы. Растворимы в растворах хлоридов щелочных металлов. При растворении в воде происходит разложение. Т. пл. 289° с разложением. D_4^{25} 7,4. Теплота образования —8,4 *ккал/моль* (0°).

Литература. Biltz W., Wein W., Z. anorg. Chem., 148, 192 (1925).

ХЛОРНОЕ ЗОЛОТО [ХЛОРИД ЗОЛОТА (III)]

$AuCl_3$

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3$$
394,4 *67,2 л* 607,1

Газообразный хлор пропускают под давлением в 900—950 *мм* при температуре 225—250° (не выше) над мелкораздробленным золотом. Последнее получают осаждением из раствора соли золота действием сернистой кислоты; затем его промывают и высушивают при 180°. Золото помещают в фарфоровую лодочку в стеклянной трубке, которая непосредственно у концов лодочки расширена наверху и внизу в виде двух тубулированных шариков. Через верхний тубус выпускают избыток хлора. Благодаря этому можно также переносить конденсировавшееся в шарике $AuCl_3$ через нижний тубус в сосуд для помещения запаса полученного препарата. Выход достигает 0,1—0,2 *г* в час. Таким путем получают довольно крупные кристаллы длиной до 10 *мм*.

Другой метод получения. $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ осторожно нагревают в токе хлора и, наконец, выдерживают в течение 30 мин. при температуре 200°. [M. E. Diemer, J. Am Chem. Soc., **35**, 553 (1913)].

Свойства. Мол. вес 303,57. Рубиново-красные кристаллы (возогнанные) или же красно-бурая, или темно-рубиново-красная гигроскопичная кристаллическая масса. $AuCl_3$ растворимо в воде с образованием $H_2[AuCl_3O]$. Нейтральный водный раствор постепенно разлагается с выделением золота; кислые растворы более устойчивы. Препарат растворим в спирте и эфире. Т. пл. 229°; т. кип. 254° (с разложением). При давлении хлора, достигающем 2 *am*. $AuCl_3$ плавится при 288°. Возгоняется при 180°. D_4^{20} 3,9. Теплота образования —15,6 *ккал/моль* ($AuCl + Cl_2 = AuCl_3$).

Литература. Petit M., Bull. soc. chim. France, Mém, **37/38**, 1141 (1925): Fischer W., Biltz W., Z. anorg. Chem., **176**, 81 (1928).

ТЕТРАХЛОРОЗОЛОТАЯ КИСЛОТА

$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$

$$2Au + 8HCl = 2HAuCl_4 + 3H_2$$
$$(\cdot 4H_2O)$$
394,4 292,0 824,20 6,0

Осажденное золото растворяют в царской водке и растворитель отгоняют в вакууме, достигаемом при действии водоструйного насоса при температуре водяной бани. Для удаления азотной кислоты раствор упаривают таким же образом еще два раза с концентрированной соляной кислотой. Избыток соляной кислоты удаляют путем отсасывания и полученный расплав выливают в чашку, где он затвердевает с образованием кристаллической массы. Остающийся еще маточный раствор сливают и кристаллы раздавливают для того, чтобы их можно было быстро высушить в сушильном шкафу. Массу во время высушивания несколько раз растирают в порошок до тех пор, пока она не станет вполне сухой.

Синоним. Золотохлористоводородная кислота.

Свойства. Мол. вес 412,10. Длинные светложелтые кристаллические иглы. Расплываются на влажном воздухе. Растворимы в воде, спирте и эфире. Из спирта выкристаллизовывается безводное соединение. При более длительном стоянии на сухом воздухе выделяется одна граммолекула воды. Кристаллизуется в моноклинной системе. Теплота образования —4,5 *ккал/моль*.

Литература. Biltz W., Wein W., Z. anorg. Chem., **148**, 192 (1925); Thomsen J., Ber. dtsch. chem. Ges., **16**, 1585 (1883).

ТЕТРАХЛОРОАУРАТ КАЛИЯ

$KAuCl_4 \cdot {}^1/_2H_2O$

$$2AuCl_3 + 2KCl + H_2O = 2KAuCl_4 \cdot {}^1/_2H_2O$$
607,2 149,2 18,0 774,2

Водный раствор $AuCl_3$, содержащий значительное количество HCl, или водный раствор $HAuCl_4$ обрабатывают вычисленным количеством KCl в виде концентрированного водного раствора и смесь выпаривают над концентрированной серной кислотой или при небольшом нагревании.

Свойства. Мол. вес 387,13. Светложелтые иглы, устойчивые на воздухе. Растворим в воде и спирте, нерастворим в эфире. При 100° выделяет кристаллизационную воду. Кристаллизуется в моноклинной системе.

Литература. Topsöe H., Ber. Wien. Akad., II, **69**, 261 (1874).

ОКИСЬ ЗОЛОТА (III)

Au_2O_3

$$2Au(OH)_3 = Au_2O_3 + 3H_2O$$
496,4 442,4 54,0

$Au(OH)_3$, которую получают по методу, описанному ниже (стр. 488), нагревают до постоянного веса при температуре 140—150°. При желании полностью очистить Au_2O_3 от окислов азота лучше всего исходить из металлического золота. Последнее растворяют в царской водке и полностью удаляют азотную кислоту путем пятикратного выпаривания с соляной кислотой. Затем, прибавив незначительный избыток раствора Na_2CO_3 до слабого посинения лакмуса, переводят золото в осадок, несколько раз промывают осадок водой, центрифугируют и после этого очищают препарат в течение 14 суток по методу электродиализа. Далее препарат высушивают и переводят образовавшуюся гидроокись при температуре в 140—150° в Au_2O_3.

При обезвоживании $Au(OH)_3$ получить Au_2O_3 в кристаллическом виде не удается.

Другие методы получения. Окись золота (III) можно получить путем распыления золота при действии высокочастотного искрового разряда в кислороде, содержащем озон. При этом получают продукт окисления, содержащий около 40% Au_2O_3 наряду с элементарным золотом. Au_2O_3 находится в электроноаморфном состоянии [P. A. Thiessen, H. Schütza, H. Schütza, I. Schütza, loc cit].

Можно получить Au_2O_3 осаждением $Au(OH)_3$ из раствора $AuCl_3$ при действии едкого кали по Фреми [Arch. phys. nat. 31, 481 (1851)] последующим растворением в кипящем растворе едкого кали, а также осаждением серной кислотой при нагревании до 150° [W. E. Roseveare, T. F. Buehrer, J. Am Chem. Soc., 49, 1221 (1927)].

Определение активного кислорода. Оно производится кипячением анализируемого соединения с 0,1 н. раствором щавелевой кислоты с последующим обратным титрованием раствором $KMnO_4$.

Свойства. Черное или черно-коричневое вещество, растворимое в концентрированных кислотах и в значительной степени в ледяной уксусной кислоте. При температуре выше 160° разлагается с выделением золота и кислорода. Теплота образования 18,81 *ккал/моль* (25°).

Литература. Thiessen P. A., Schütza H., Z. anorg. Chem., **243**, 32 (1939); Schütza H., Schütza I., ibid., **245**, 59 (1940); Lunde G., ibid., **163**, 345 (1927).

[ГИДРООКИСЬ ЗОЛОТА (III)

$Au(OH)_3$

$$2KAuCl_4 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Au(OH)_3 + (\cdot {}^1/_2H_2O)$$
$$774{,}2 \qquad 318{,}0 \qquad 54{,}0 \qquad 496{,}4$$
$$+ 6NaCl + 2KCl + 3CO_2$$
$$351{,}0 \quad 149{,}2 \quad 132{,}0$$

Раствор $KAuCl_4$ нагревают с избытком Na_2CO_3 на водяной бане в течение нескольких часов. Образовавшийся осадок отфильтровывают и хорошо промывают, затем оставляют стоять с теплой разбавленной серной кислотой и, наконец, тщательно промывают в тигле со стеклянным фильтром до тех пор, пока в фильтрате не перестанет обнаруживаться серная кислота.

Другие методы получения. $Au(OH)_3$ получают путем осаждения карбонатом магния из раствора $AuCl_3$ [G. Krüss, Liebigs Ann, 237, 290 (1887)].

$Au(OH)_3$ получают также в результате гидролиза сульфата золота или нитрата золота [P. Schottländer, Liebigs Ann., 217, 312(1883)].

Тот же препарат можно получить путем сплавления золота с Na_2O_2 и разложения образовавшегося аурата натрия разбавленной серной кислотой [F. Meyer, C. R., 145, 805(1907)].

Наконец, его можно получить при анодном окислении золота в 1 н. растворе серной кислоты [F. Jirsa, O. Buryànek, Z. Elektrochem., 29, 126(1923); W. G. Mixter, Am. Chem. Soc., 33, 688(1911)].

Свойства. Мол. вес 248,22. Коричневый порошок, нерастворимый в воде, растворимый в концентрированных кислотах и горячем растворе едкого кали. При высушивании над P_2O_5 в вакууме $Au(OH)_3$ переходит при нормальной температуре медленно в AuO(OH), при 100°—быстрее, причем окраска изменяется от желто-красной до охристо-коричневой. При 140—150° $Au(OH)_3$ переходит в Au_2O_3.

Литература. Lydén R., Z. anorg. Chem., **240**, 157 (1939).

АУРАТ КАЛИЯ

$KAuO_2 \cdot 3H_2O$

$$2Au(OH)_3 + 2KOH + 2H_2O = 2KAuO_2 \cdot 3H_2O$$
$$496{,}4 \qquad 112{,}2 \quad 36{,}0 \qquad 644{,}6$$

Гидроокись трехвалентного золота обрабатывают теплым концентрированным раствором едкого кали без доступа CO_2 из воздуха. Раствор после фильтрования упаривают в вакууме в темноте. Выделяющиеся кристаллы высушивают над H_2SO_4 в вакууме.

Свойства. Мол. вес 322,34. Светложелтые иглы, растворимые в воде с сильнощелочной реакцией. Разлагается при легком нагревании; при этом выделяются вода и кислород. Остаток состоит из золота, KOH и KO_2.

Литература. Meyer F., C. R., **145**, 805 (1907); Frémy E., Ann. chim. phys., **31**, 483 (1853).

СУЛЬФИД ЗОЛОТА (I)

Au_2S

$$2K[Au(CN)_2] + H_2S + 2HCl =$$
$$576{,}6 \qquad 22{,}4\,л \qquad 73{,}0$$
$$= Au_2S + 2KCl + 4HCN$$
$$426{,}5 \quad 149{,}2 \quad 108{,}0$$

В концентрированный раствор $K[Au(CN)_2]$, полученный обработкой раствора $AuCl_3$ избытком KCN, пропускают H_2S до полного насыщения. К раствору, сохраняющему свою прозрачность, прибавляют соляной кислоты и нагревают его, причем раствор окрашивается в коричневый цвет. При кипячении выпадает тяжелый осадок, который быстро оседает на дно. Осадок отфильтровывают, промывают водой, и обрабатывают путем декантации спиртом, эфиром, CS_2, наконец, еще раз эфиром. Осадок высушивают над P_2O_5 до постоянного веса.

Обыкновенно вещество содержит упорно удерживающуюся серу и немного влаги. Для удаления серы вещество можно растворить в KCN, отфильтровать и снова осадить сульфид при кипячении соляной кислотой.

Свойства. В сухом состоянии коричнево-черный порошок, во влажном состоянии порошок стального серого цвета. Свежеосажденный порошок легко рас-

творяется в воде с образованием коллоидного раствора коричневого цвета, в особенности, в присутствии сероводорода. Действием соляной кислоты и солей может быть легко снова коагулирован. После высушивания над P_2O_5 больше не растворяется. Устойчив по отношению к концентрированной соляной и серной кислотам, а также по отношению к раствору едкого кали. Окисляется царской водкой и сильными окислителями. Растворяется в KCN и многосернистых щелочах. Разлагается при 240° с выделением золота и серы.

Литература. Hoffmann L., Krüss G., Ber. dtsch. chem. Ges., **20**, 2361 (1887).

СУЛЬФИД ЗОЛОТА (II)

AuS

$$8AuCl_3 + 9H_2S + 4H_2O = 8AuS + 24HCl + H_2SO_4$$

242,9 *20,2 л* 7,2 183,4 87,6 9,8

(числа уменьшены в 10 раз)

Нейтральный 1—3%-ный раствор $AuCl_3$ обрабатывают на холоду (при температуре, не превышающей 40°) сероводородом или сульфидом щелочного металла. Образующийся при этом осадок отфильтровывают, хорошо промывают водой и обрабатывают спиртом, абсолютным эфиром, CS_2 и, наконец, еще раз эфиром. Препарат высушивают при 130° над P_2O_5.

Другой метод получения. Для получения AuS прибавляют по каплям раствор $AuCl_3$ к водному раствору дитиосульфатоаурата (I) натрия (см. получение этого реактива при описании синтеза Au_2C_2) [U. Antony, A. Lucchesi, loc. cit.].

Свойства. Мол. вес 229,26. Глубоко-черное вещество, нерастворимое в воде и кислотах; растворимо в царской водке, в растворах цианида калия и полисульфидов щелочных металлов. Устойчиво на холоду по отношению к раствору едкого кали. При длительном кипячении разлагается с выделением золота. Термическое разложение начинается при 140°.

Литература. Antony U., Lucchesi A., Gazz. chim. ital., **19**, 552 (1889); **20**, 61 (1890); Hoffmann L., Krüss G., Ber. dtsch. chem. Ges., **20**, 2704 (1887).

СУЛЬФИД ЗОЛОТА (III)

Au_2S_3

$$2HAuCl_4 + 3H_2S = Au_2S_3 + 8HCl$$

$(\cdot 4H_2O)$

824,0 *67,2 л* 490,6 292,0

При температуре от —2 до —4° пропускают через 1 н. соляную кислоту быстрый ток H_2S и одновременно медленно приливают к ней охлажденный до той же температуры раствор $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$. Черный осадок настаивают с водой, промывают до удаления примеси кислоты, экстрагируют примеси (после обработки спиртом и эфиром) в аппарате Сокслета сероуглеродом и после промывания продукта реакции эфиром высушивают его над P_2O_5 в вакууме.

Другие методы получения. Au_2S_3 получают путем насыщения сероводородом раствора $AuCl_3$ в абсолютном эфире; осадок промывают сероуглеродом и спиртом [K. A. Hofmann, F. Höchtlen, Ber. dtsch. chem. Ges, **37**, 245 (1904)].

Тот же препарат получают, пропуская H_2S над вполне сухим $LiAuCl_4 \cdot 2H_2O$ при —10°; продукт экстрагируют спиртом, сероуглеродом, еще раз спиртом и эфиром. Высушивание производят при 70° в токе чистого азота [U.Antony., A. Lucchesi., Gazz. chim. ital. **19**, 552 (1889)].

Свойства. Глубоко-черное вещество, нерастворимое в воде. Устойчиво к действию соляной и серной кислот и разбавленной азотной кислоты. Энергично реагирует с концентрированной азотной кислотой. Растворим в концентрированном растворе Na_2S, в растворе полисульфидов щелочных металлов и в растворе KCN. D_4^{20}, 8,754.

Литература. Gutbier A., Dürrwächter E., Z. anorg. Chem., **121**, 266 (1922).

АЦЕТИЛИД ЗОЛОТА (I)

Au_2C_2

Au_2C_2 получают путем осаждения раствора дитиосульфатоаурата (I) натрия $Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$ ацетиленом.

а) ДИТИОСУЛЬФАТОАУРАТ (I) НАТРИЯ

Раствор 3 частей $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 50 частях воды обрабатывают при помешивании раствором 1 части $AuCl_3$ в 50 частях воды таким образом, чтобы перед каждым новым добавлением окрашивающийся в красный цвет раствор снова становился бесцветным. Из этого раствора 96%-ным спиртом осаждают дитиосульфатоаурат (I) натрия. Очистку производят путем повторного растворения в воде и осаждения спиртом.

б) АЦЕТИЛИД ЗОЛОТА (I)

Раствор $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ обрабатывают избытком концентрированного водного раствора аммиака и насыщают медленным током C_2H_2. Раствор окрашивается при этом в желтый цвет и через некоторое время выпадает желтый осадок. Его промывают водой и спиртом по методу декантации, отфильтровывают и высушивают над H_2SO_4.

Свойства. Мол. вес 418, 42. Желтый порошок, нерастворимый в воде. В кипящей воде разлагается без выделения ацетилена. Соляная кислота разлагает его легко с выделением ацетилена. В сухом состоянии чрезвычайно взрывчат. Детонирует при быстром нагревании до 83°.

Литература. Mathews A., Watters L. L., J. Am. Chem. Soc., **22**, 108 (1900).

ЦИАНИД ЗОЛОТА (I)

AuCN

$$K[Au(CN)_2] + HCl = AuCN + HCN + KCl$$
$$288{,}3 \qquad 36{,}5 \qquad 223{,}2 \quad 27{,}00 \quad 74{,}6$$

Водный раствор $K[Au(CN)_2]$ смешивают на холоду с соляной кислотой и затем нагревают смесь до 50°. При этом осаждается бóльшая часть AuCN. Смесь выпаривают на паровой бане досуха; при этом HCN улетучивается. Остаток обрабатывают водой, фильтруют, хорошо промывают для удаления KCl и высушивают над H_2SO_4 или над P_2O_5. Все операции проводятся в темноте.

Другой метод получения. AuCN можно получить осаждением раствора $AuCl_3$ действием KCN [P. O. Figuier, J. pharm. chim., 22, 329 (1836)].

Свойства. Лимонно-желтый кристаллический порошок, устойчивый по отношению к действию воздуха. Труднорастворим в воде и разбавленных кислотах. Растворим в растворах цианидов щелочных металлов, в растворе едкого кали и в водном растворе аммиака, равно как в растворах $Na_2S_2O_3$ и $(NH_4)_2S$. Разлагается при нагревании сухой соли с выделением золота. Во влажном состоянии неустойчив по отношению к действию света. D_4^{20} 7,12. Кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. Himly K., Liebigs Ann., **42**, 157 (1842).

ЦИАНОАУРАТ (I) КАЛИЯ

$K[Au(CN)_2]$

При растворении гремучего золота в растворе KCN образуется $K[Au(CN)_2]$.

На паровой бане обрабатывают 10 *г* очищенного золота, 50 *мл* царской водки (34 *мл* концентрированной HCl и 16 *мл* HNO_3, D 1,33). После того как золото приблизительно через 2 часа перейдет в раствор, из последнего осаждают избытком аммиака гремучее золото. После промывания до исчезновения реакции на ион хлора гремучее золото растворяют (еще во влажном состоянии) в небольшом избытке раствора KCN, упаривают на водяной бане и дают в течение ночи кристаллизоваться. Из маточного раствора можно выделить еще добавочное количество соли. Продукт реакции перекристаллизовывают из такого же объема кипящей воды и высушивают над P_2O_5 или над концентрированной H_2SO_4. Выход 90%.

Другие методы получения. Ту же соль можно получить путем электролитического растворения золота в теплом водном растворе цианида калия [J. Glassford, J. Napier, Phil. Mag. J. Sci. **25**, 61 (1844)].

Можно получить ту же соль также и при растворении гремучего золота в водном растворе цианида калия [K. Himly, Liebigs Ann, 157, (1842)].

Свойства. Мол. вес 288,33. Бесцветное кристаллическое вещество. Легко растворимо в воде, мало — в спирте, нерастворимо в эфире и ацетоне. Выпадает снова из насыщенного водного раствора при действии H_2SO_4, HCl, HNO_3 и спирта. При кипячении с кислотами разлагается. Устойчив на воздухе и по отношению к действию света. D_4^{20} 3,45. Кристаллизуется в ромбической системе (?).

Литература. Chemnetius F., Chem. Ztg., **51**, 823 (1927).

ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ

Ф. ВАГЕНКНЕХТ И Р. ЮЗА

ЦИНК

Zn

(Самый чистый цинк)

Некоторые сорта продажного цинка отличаются значительной чистотой и не требуют дополнительной очистки. Особая дополнительная очистка может быть осуществлена путем перегонки, см. (г), или с применением в качестве исходного материала $ZnSO_4$. Эту соль подвергают особой очистке и металл выделяют из нее при помощи электролиза, см. (а) и (в). Высшая очистка солей цинка имеет особое значение для изготовления светящихся препаратов (гл. III, разд. 5).

а) ОЧИСТКА СУЛЬФАТА ЦИНКА В РАСТВОРЕ

Стеклянную трубку длиной 30 *см* со стеклянным фильтром диаметром 4 *см* заполняют частично (на $^2/_3$—$^4/_5$) стандартизированной, по Брокману, окисью алюминия. При этом адсорбент попеременно насасывают или утрамбовывают стеклянным поршнем. Во избежание распыления верх колонки из окиси алюминия защищают кружком из фильтровальной бумажки. Верхний конец колонки присоединен к сосуду, содержащему раствор, при помощи трубочки, согнутой под острым углом. Нижний конец вставлен в колбу для отсасывания. После легкого насасывания аппарат начинает действовать автоматически. Таким образом отделяют мышьяк, сурьму, висмут, хром железо, ртуть, уран, свинец, медь и серебро.

Если необходимо еще отделить никель, соответственно, кобальт, то к раствору $ZnSO_4$ добавляют аммиак и фильтруют его через окись алюминия, смоченную спиртовыми растворами диацетилдиоксима, соответственно, α-нитрозо-β-нафтола.

Марганец можно удалить путем гидролиза 0,5 *г* $(NH_4)_2PbCl_6$ действием 1 *л* дважды (!) перегнанной воды, смешивания с раствором $ZnSO_4$, кратковременного кипячения и фильтрования по прошествии 24 час. выделившейся в виде хлопьев PbO_2. Для удаления следов PbO_2 раствор просасывают через колонку с Al_2O_3 и упаривают. Растворы, очищенные при помощи Al_2O_3, удовлетворяют наивысшим требованиям.

б) ПОЛУЧЕНИЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА ИЛИ ГАЛОГЕНИДОВ КАДМИЯ

Безводные галогениды цинка или галогениды кадмия можно получить, подвергнув раствор галогенида меди (I) электролизу в ацетонитриле CH_3CN между цинковым или кадмиевым анодом и платиновым катодом. После количественного выделения меди растворитель отгоняют от электролита. Оставшиеся галогениды освобождают в вакууме от присутствия кристаллизационного ацетонитрила [H. Schmidt, Z. anorg. Chem., **271**, 305 (1953)].

в) ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Электролит должен содержать 40—60 *г* цинка в 1 *л* в виде сульфата. Диафрагмой служит шелковая тафта. В анодном пространстве взмучивают чистую ZnO путем перемешивания. В качестве катода пользуются алюминием или платиной. Применяемая плотность тока достигает 0,01—0,03 *а* на 1 *см*^{2}.

Путем обрезывания с краев выделившийся цинк аккуратно отделяют от алюминиевой пластинки. Для очистки от включений продукт сплавляют с некоторым количеством NH_4Cl в фарфоровом тигле, королек протравливают соляной кислотой, пока он не сделается блестящим, и основательно промывают дестиллированной водой.

г) ПЕРЕГОНКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА

Последняя очистка металлического цинка осуществляется путем двукратной перегонки в вакууме. Для этой цели может быть применен сосуд из стекла супремакс, форма которого показана на рис. 240. После перегонки, проводимой в печи *3* (650°), в отростке *1* появляется отделенный от дестиллята *4* легкий серый налет,

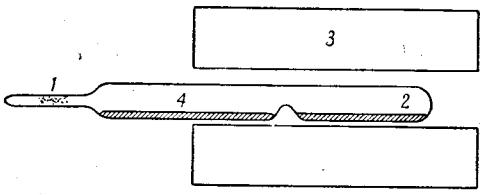


Рис. 240. Очистка цинка.
1—отросток трубки, в котором отлагается кадмий; *2*—часть трубки, содержащая цинк; *3*—печь; *4*—дестиллят.

в котором можно установить присутствие кадмия. В части трубки *2* остаются следы черной весьма рыхлой примеси. При последующей второй перегонке в отростке *1* больше налета не появляется. Для задержки еще более трудно летучих составных частей вторую перегонку прерывают, как только запас в части трубки *2* начинает истощаться. Таким путем получают чистый цинк, при спектроскопическом исследовании которого примесей не обнаруживается.

Свойства. Ат. вес 65,38. Синевато-белый металл. В 100 *г* ртути растворяется при 18° 2,2 *г* цинка. Т. пл. 419,4°; т. кип. 905,7°. *D* 7,133. Твердость 2,5. Кристаллизуется по типу *A*3 (тип магния). Электрохимический эквивалент 1,220 *г* (*а*-час)$^{-1}$.

Литература. а) Tiede E., Schikore W., Ber. dtsch. chem. Ges., **75**, 586 (1942); Schikore W., Müller E. G., Z. anorg. Chem., **255**, 327 (1948); Schikore W., Pankow T., ibid, **258**, 15 (1949); б) Mylius F., Fromm O., ibid, **9**, 144 (1895); в) Petermann R., диссертация, Bern, 1946. Hönigschmid O., Mack M., Z. anorg. Chem., **246**, 363 (1941).

ХЛОРИСТЫЙ ЦИНК (ХЛОРИД ЦИНКА)

$ZnCl_2$

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$
$$65{,}38 \quad 72{,}94 \quad 136{,}29 \quad 2{,}02$$

I. Для получения самого чистого безводного $ZnCl_2$ цинк подвергают в кварцевой лодочке, помещенной в тугоплавкую стеклянную трубку, хлорированию сухим HCl при температуре около 700°. При такой температуре образование и возгонка $ZnCl_2$ протекает с достаточной скоростью. Возогнанный хлорид собирается в соответствующей холодной части реакционного прибора. Повышения температуры выше 700° следует избегать, так как в противном случае вместе с хлоридом будут перегоняться и заметные количества металла, что будет видно по окрашиванию бесцветного дестиллята. Хлорид можно подвергнуть вторичной перегонке в атмосфере HCl.

II. Та же реакция протекает и в безводном эфире. Эфир и избыток HCl удаляют затем в вакууме при нагревании на водяной бане.

Свойства. Бесцветные ромбоэдрические, очень гигроскопичные кристаллики. В 100 *мл* воды растворяется при 0° 208 *г*, при 20° 367 *г* (*D* 2,08) и при 100° 614 *г* $ZnCl_2$. Выше 28° $ZnCl_2$ выкристаллизовывается только в безводном состоянии. Растворим в метаноле, этаноле, эфире, ацетоне и других органических растворителях. Т. пл. 313°, т. кип. 732°. *D* 2,91. Кристаллизуется по типу *C*19 (тип $CdCl_2$).

Литература. I. Hönigschmid O., Mack M., Z. anorg. Chem., 246, 366 (1941); Hönigschmid O., Wittner F., Z. anorg. Chem., **226**, 297 (1936).

II. Hamilton R. T., Butler J. A. V., J. Chem. Soc. (London), **1932**, 2283.

ГИДРОКСИХЛОРИД ЦИНКА

Zn(OH)Cl

$$ZnO + ZnCl_2 + H_2O = 2Zn(OH)Cl$$
$$81{,}38 \quad 136{,}29 \quad 18{,}02 \quad 235{,}72$$

Zn(OH)Cl представляет собой один из основных галогенидов цинка, которые могут быть получены, например, путем растворения при нагревании ZnO в растворах галогенидов цинка соответствующей концентрации в виде определенных и кристаллизующихся соединений.

Для получения Zn(OH)Cl 100 *мл* 70%-ного раствора $ZnCl_2$ смешивают с 6—7 *г* ZnO и нагревают смесь при температуре приблизительно 150° до полного растворения (при 133° появляется помутнение и кристаллизация после введения затравочного кристаллика). Крупнокристаллический препарат получают путем предварительного охлаждения раствора до температуры приблизительно 50°. При этом выделяются первые кристаллы; затем смесь нагревают до 135° и эту температуру постепенно снижают в течение 24 час. до комнатной. Главная часть кристаллов выпадает при температуре между 130 и 100°. Кристаллическую массу осторожно раздавливают и промывают ацетоном до тех пор, пока фильтрат при добавлении $AgNO_3$ будет показывать лишь слабую опалесценцию. Его высушивают в вакууме над $CaCl_2$.

Свойства. Мол. вес 117,85. Бесцветные шестигранные листочки. Содержащийся хлорид отмывается водой.

Литература. Driot C. R., **150**, 1426 (1910); Feitknecht W., Helv. chim. Acta, **13**, 22 (1930).

ТЕТРАХЛОРОЦИНКАТ АММОНИЯ

$(NH_4)_2ZnCl_4$

$$ZnCl_2 + 2NH_4Cl = (NH_4)_2ZnCl_4$$
$$136{,}29 \quad 107{,}00 \quad 243{,}29$$

70 *г* $ZnCl_2$ и 30 *г* NH_4Cl растворяют при нагревании в 29 (!) *мл* горячей воды. Рекомендуется количество воды проверить на весах. Из охлажденного раствора кристаллизуется однородная двуаммониевая соль. Выход 45 *г*.

Меербург изучил тройную систему

$$ZnCl_2/NH_4Cl/H_2O$$

и установил приведенные выше соотношения составных частей при получении этого препарата. $(NH_4)_2ZnCl_4$ может выделиться только из такого раствора, в котором содержание $ZnCl_2$ будет больше по сравнению с содержанием его в этой соли. Из раствора, содержащего $ZnCl_2$ и NH_4Cl в соотношении 1 : 2, выкристаллизовывается обычно соль $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$.

Свойства. Блестящие ромбические листочки, которые можно перекристаллизовывать только из растворов $ZnCl_2$. Т. пл. 150°, D 1,88. Кристаллизуется по типу D_{2h}.

Литература. Meerburg P. A., Z. anorg. Chem., **37**, 199 (1903).

БРОМИСТЫЙ ЦИНК (БРОМИД ЦИНКА)

$ZnBr_2$

$$Zn + HBr + Br = ZnBr_2 + {}^1/_2H_2$$
$$65{,}38 \quad 80{,}93 \quad 79{,}92 \quad 225{,}21$$

Самый чистый $ZnBr_2$ можно получить путем растворения в кварцевой чашке электролитически очищенного цинка в смеси водной бромистоводородной кислоты с бромом. Раствор перемешивают с избытком цинка, фильтруют и упаривают до начала кристаллизации. Кристаллы перекристаллизовывают из разбавленной бромистоводородной кислоты и отделяют центрифугированием от маточного раствора, после чего подвергают возгонке в токе азота, содержащего газообразный HBr.

Свойства. Бесцветные, ромбические, очень гигроскопичные кристаллы. Возгоняются с образованием блестящих игл. В 100 *мл* воды растворяется при 0° 388 *г* ($2H_2O$) и при 100° 675 *г* безводного $ZnBr_2$. Выше 37° $ZnBr_2$ кристаллизуется без воды. Растворим в спирте и эфире. Т. пл. 394°; т. кип. 650°. D 4,219.

Литература. Baxter G. P., Grose M. R., J. Am. Chem. Soc., **38**, 868 (1916); Baxter G. P., Hodges J. R., ibid., **43**, 1242 (1921).

ИОДИСТЫЙ ЦИНК (ИОДИД ЦИНКА)

ZnJ_2

$$Zn + 2J = ZnJ_2$$
$$65{,}38 \quad 253{,}82 \quad 319{,}2$$

I. 1 часть цинковой пыли выдерживают с 3 частями иода и 10 частями воды до исчезновения окраски иода; раствор фильтруют и упаривают в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4 и затем над NaOH в атмосфере азота. Выкристаллизовавшийся ZnJ_2 должен быть перегнан в вакууме при температуре, приблизительно равной 400°.

Полученный мокрым путем предварительно хорошо высушенный ZnJ_2 возгоняют в вакууме, достигаемом при помощи масляного насоса Гедэ. После удаления из прибора отщепляющегося иода препарат получается в виде чистобелого возогнанного вещества.

II. 1 часть цинковой пыли смешивают (в зависимости от ее качества) с 2—4 частями иода и 10 частями безводного (!) эфира и кипятят смесь с обратным холодильником до обесцвечивания жидкости. Оставшийся шлам, состоящий из смеси цинка с ZnO, отделяют при помощи стеклянного фильтра № 4 от эфирного раствора. После отгонки эфира получают препарат, содержащий около 0,5 моля эфира. Этот остаток эфира отгоняют в вакууме осторожным нагреванием сосуда пламенем горелки.

Свойства. Бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы. В 100 *мл* воды растворяется при 18° 432 *г*, при 100° 510 *г* безводной соли. Ниже 0° из раствора выкристаллизовывается $ZnJ_2 \cdot 2H_2O.ZnJ_2$ растворим в этаноле, эфире и диоксане. В вакууме он возгоняется в виде кристаллических игл. При нагревании на воздухе разлагается. Т. пл. 446°; т. кип. 642°. D 4,736.

Литература. I. Webb T. J., J. phys. Chem., **27**, 450 (1923); Biltz W., Messerknecht C., Z. anorg. Chem., **129**, 161 (1923).

II. По неопубликованным данным Laurer P., Platz R., Heidelberg.

ГИДРООКИСЬ ЦИНКА

ε-$Zn(OH)_2$

(кристаллическая)

I.
$$ZnO + NaOH + H_2O = NaZn(OH)_3 =$$
$$81{,}38 \quad 40{,}01 \quad 18{,}02 \quad 139{,}41$$
$$= Zn(OH)_2 + NaOH$$
$$99{,}40 \quad 40{,}01$$

В насыщенном на холоду растворе NaOH растворяют до насыщения при 60° ZnO (препарат «для анализа» фирмы «Мерк»). Полученный раствор разбавляют водой в 6—7 раз. Нерастворимый остаток в течение нескольких часов полностью оседает на дно сосуда. Прозрачную жидкость, находящуюся над осадком, тщательно сливают сифоном и сохраняют в закрытом сосуде. Через несколько дней на дне и на стенках

сосуда прочно отлагается в виде корки кристаллический осадок $Zn(OH)_2$. Маточный раствор сливают и выкристаллизовывавшееся вещество основательно споласкивают холодной водой, после чего при помощи никелевого шпателя кристаллы отделяют от стенок.

Добавочное количество крупнокристаллического вещества можно получить следующим образом. Маточный раствор после описанного выше осаждения в течение недели обрабатывают в присутствии тонкоизмельченного кристаллического осадка ε-$Zn(OH)_2$ при частом взбалтывании концентрированным раствором цинката. При этом в большом количестве образуются кристаллы $Zn(OH)_2$, которые уже не пристают к стенкам сосуда. Препарат после основательной декантации и промывания холодной водой отсасывают, высушивают над KOH и сохраняют над P_2O_5 и KOH.

В связи с чувствительностью $Zn(OH)_2$ к действию двуокиси углерода для промывания пользуются только кипяченой водой.

II. Аморфную $Zn(OH)_2$ получают приливанием раствора вычисленного количества аммиака к раствору $ZnSO_4$ с определенным содержанием растворенной соли. Осадок отфильтровывают и основательно промывают для удаления по возможности наибольшего количества адсорбированного сульфата. При дальнейшей обработке непромытой $Zn(OH)_2$ после этого получают основные сульфаты. Влажный промытый осадок растворяют в необходимом количестве концентрированного раствора аммиака. Затем аммиак медленно удаляют из раствора. Это удаление осуществляют под стеклянным колоколом, содержащим два стакана; один с аммиачным раствором и другой с H_2SO_4. В течение недели получают значительное количество кристаллов.

Весьма существенно, чтобы первые порции аммиака были удалены из раствора медленно; в этом случае кристаллы имеют в среднем длину 0,5 *мм*.

Свойства. Бесцветные кристаллы ε-$Zn(OH)_2$ ромбической системы; кристаллизуются по типу *C*31 [тип ε-$Zn(OH)_2$]. *D* 3,053. Соединение до 39° находится в устойчивом равновесии с водой; выше этой температуры разлагается.

Наряду с этой устойчивой формой ε-$Zn(OH)_2$ существуют еще пять других кристаллических модификаций, которые не отличаются устойчивостью и переходят в ε-$Zn(OH)_2$.

Литература. I. Fricke R., Wullhorst B., Z. anorg. Chem., 205, 127 (1932).

II. Dietrich H. G., Johnston J., J. Am. Chem. Soc., 49, 1419 (1927).

СЕРНИСТЫЙ ЦИНК (СУЛЬФИД ЦИНКА)

ZnS

$$\underset{(\cdot 7H_2O)}{ZnSO_4} + \underset{22{,}4\ л}{H_2S} = \underset{97{,}45}{ZnS} + \underset{98{,}09}{H_2SO_4}$$
$$287{,}59$$

I. Осаждение ZnS лучше всего производить из слабокислого забуференного водного раствора. Для этого к водному раствору $ZnSO_4$ добавляют NH_4OOCCH_3 и при нагревании и частом взбалтывании пропускают в него сероводород до насыщения (оптимум осаждения при pH-2—3). После того как осадок соберется на дне, находящуюся сверху жидкость сливают. Осадок обрабатывают 2%-ным раствором CH_3COOH, насыщенным сероводородом, взбалтывают, дают осесть и повторяют промывание. Фильтрование и высушивание должны проводиться без доступа воздуха для получения препарата, не содержащего окиси.

II. Хорошо кристаллизованный ZnS, содержащий одновременно и обманку и вюрцит, можно получить при его осаждении из водного раствора под давлением. Количество образующегося вюрцита будет тем больше, чем выше концентрация кислоты, а количество цинковой обманки тем больше, чем выше температура.

Свойства. Белый порошок. При 80° в 100 *мл* воды растворяется 0,688 *мг* свежеосажденного ZnS. Растворим в разбавленных минеральных кислотах. Возгоняется при 1180°. Удельный вес обеих модификаций идентичен и равен 4,06. Твердость 3,5—4. Сфалерит кристаллизуется в кубической системе по типу *B*3 (тип цинковой обманки); вюрцит (высокотемпературная модификация) кристаллизуется в гексагональной системе по типу *B*4. Точка перехода 1020°. При растирании неустойчивый вюрцит переходит в обманку.

Литература. H. Allen E. T., Crenshaw I. L., Z. anorg. Chem., **79**, 125 (1913); **90**, 107 (1915).

ФОРМАЛЬДЕГИДСУЛЬФОКСИЛАТ ЦИНКА

$Zn(SO_2 \cdot CH_2OH)_2$

$$\underset{387{,}04}{2ZnS_2O_4} + \underset{120{,}12}{4CH_2O} + \underset{36{,}04}{2H_2O} = \underset{255{,}60}{Zn(SO_2 \cdot CH_2OH)_2} + \underset{287{,}60}{Zn(SO_3 \cdot CH_2OH)_2}$$

В раствор 600 *г* 30%-ного формальдегида вносят 1300 *г* 33%-ного раствора ZnS_2O_4. При этом температура повышается на 50°. При помешивании в жидкости поддерживают в течение некоторого времени температуру 60—65°. Затем жидкость фильтруют и оставляют стоять 2—3 дня. После этого прозрачный раствор снова фильтруют и упаривают в вакууме, просасывая через капилляр SO_2. При этом сначала выде-

ляется формальдегидсульфоксилат цинка. Кристаллы отделяют центрифугированием от маточного раствора и высушивают при нагревании в вакууме.

Тригидрат получают из раствора 100 *г* безводной соли в 100 *мл* воды при 60°; тетрагидрат образуется при стоянии раствора, насыщенного при 20°.

Требуемый для реакции раствор ZnS_2O_4 нельзя получать по способу, описанному на стр. 203. С таким препаратом можно получить водные растворы, содержащие лишь 10% ZnS_2O_4. Реакцию в этом случае для получения раствора более высокой концентрации необходимо проводить согласно уравнению

$$\underset{65,38}{Zn} + \underset{128,14}{2SO_2} = \underset{193,52}{ZnS_2O_4}.$$

Через находящуюся в широкогорлой конической колбе нагретую до 35—40° смесь из 200 *г* наилучшей цинковой пыли и 400 *мл* воды пропускают при помешивании сернистый газ, промытый щелочным раствором $Na_2S_2O_4$. Сначала смесь необходимо охлаждать, а затем, наоборот, нагревать. Через несколько часов кашеобразной реакционной смеси дают отстояться и фильтруют ее через воронку Бюхнера. Концентрация вязкого неустойчивого раствора определяется путем титрования 0,01 *M* раствором индигокармина (1 часть индиго эквивалентна 1 части $S_2O_4^{2-}$). Относительно других методов анализа см. [G. Panizzon, Melliand Textilber., **12**, 119 (1931)].

Относительно методики получения вторичного формальдегидсульфоксилата цинка см. [M. Bazlen, Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 1470 (1927); K. Jellinek, Das Hydrosulfit, II Teil, Stuttgart, 1912].

Синонимы. Первичный оксиметансульфиновокислый цинк, моноцинкформальдегидсульфоксилат.

Технические продукты с содержанием 90% безводного соединения известны под именем растворимого концентрированного декролина (BASF), растворимого в воде гидросульфита BZ (Ciba), концентрированного сульфоксита S (Du Pont) и под другими торговыми наименованиями.

Свойства. Бесцветные игловидные кристаллы. Безводная соль устойчива по отношению к действию воздуха. Тригидрат (чешуйки с перламутровым блеском) и тетрагидрат (ромбоэдрические листочки) менее устойчивы. Растворим в воде. Раствор проявляет отбеливающее действие и сравнительно хорошо устойчив по отношению к действию кислот. Восстановительное действие сильно возрастает при повышении температуры. Значение rH раствора в муравьиной кислоте при pH=3 равно при 25° 15, при 50° 2 и при 90° не более 0,5. При длительном кипячении разлагается. Теплый раствор окрашивает подщелоченную бумажку, смоченную раствором индантренового желтого G в синий цвет и обесцвечивает спиртовый раствор нейтрального красного.

Литература. Winnacker K., Weingärtner E., Chem. Technologie, Bd. 2, S. 80, München, 1950; Bios Final Report Nr. 422, London, 1945; Fehling H., Neues Handwörterb. d. Chemie, Bd. X, S. 291, Braunschweig, 1930; Schaeffer A., Melliand Textilber., **30**, 111 (1949).

СУЛЬФАТ ЦИНКА-АММОНИЯ

$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

$$\underset{132,15}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{287,59}{ZnSO_4 \cdot 7H_2O} =$$
$$= \underset{401,72}{(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O} + \underset{18,02}{H_2O}$$

45,2 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и 20,8 *г* $(NH_4)_2SO_4$ растворяют в 75 *мл* кипящей воды. Раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования. Выделяющиеся кристаллы отделяют от маточного раствора и высушивают над обезвоженным сульфатом цинка-аммония или над H_2SO_4 в вакууме. Выход 50 *г*.

Свойства. Прозрачные бесцветные моноклинные кристаллы. На воздухе выветриваются. В 100 *мл* воды растворяется при 0° 7,3 *г*, при 20° 12,6 *г*, при 85° 46,2 *г* безводной соли. D 1,93. Кристаллизуется по пространственному типу C_{2h}^5.

СЕЛЕНИД ЦИНКА

ZnSe

$$\underset{(\cdot 7H_2O)}{ZnSO_4} + \underset{22,4\ л}{H_2Se} = \underset{144,34}{ZnSe} + \underset{98,09}{H_2SO_4}$$
$$287,59$$

В водный насыщенный раствор H_2Se по каплям приливают разбавленный раствор $ZnSO_4$, забуференный ацетатом аммония. Одновременно через жидкость пропускают разбавленную азотом или водородом (по возможности не содержащими примеси кислорода) струю H_2Se, полученного из Al_2Se_3 и разбавленной соляной кислоты. Сосуд, в котором проводится осаждение, нагревают на водяной бане. Выделяющийся непрореагировавший H_2Se обезвреживается при пропускании его через промывную склянку с концентрированной азотной кислотой. При быстром приливании раствора соли цинка или при слишком высокой ее концентрации выпадает белый осадок, переходящий лишь весьма медленно в желтый ZnSe. Полученный нормальный желтый осадок ZnSe центрифугируют (так как он плохо фильтруется) и промывают путем центрифугирования сначала кипяченой водой, содержащей небольшое количество аммиака, затем метанолом. Продукт реакции высуши-

вают над $CaCl_2$ в вакуум-эксикаторе, затем над P_2O_5 при 120° в эксикаторе с устройством для нагревания.

Во влажном состоянии ZnSe очень чувствителен к действию воздуха. Поэтому для удаления продуктов окисления высушенный препарат нагревают, предварительно поместив перед ним лодочку с небольшим количеством селена, в токе водорода или H_2Se в течение 2—4 час. при температуре 600° до тех пор, пока селен не испарится из установленной перед препаратом лодочки. При этих условиях образуется кубическая модификация.

Гексагональная модификация может быть получена в результате реакции H_2Se с парами $ZnCl_2$.

Получение сухим путем описано в разделе «Люминофоры» (стр. 805).

Свойства. Лимонно-желтый порошок. Растворим в дымящей соляной кислоте с выделением H_2Se. *D* 5,30. Кристаллизуется по типу *B3* (тип обманки) или по типу *B4* (тип вюрцита).

Литература. Pascher G., Rabenau A., Heidelberg, неопубликованная работа. Fonzes-Diacon, C. R., **130**, 832 (1900); Bull. soc. chim. France (3) **23**, 366 (1900).

ЦИНКАМИД

$Zn(NH_2)_2$

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2NH_3 = Zn(NH_2)_2 + 2C_2H_6$$
$$123{,}50 \quad 34{,}06 \quad 97{,}44 \quad 60{,}14$$

Получение цинкамида осуществляется в установке, изображенной на рис. 241. $Zn(C_2H_5)_2$ вносят в атмосфере двуокиси углерода через боковую трубочку в сосуд *1*; затем трубочку запаивают. При каждом опыте из сосуда *1* в сосуд *2* перегоняют в вакууме около 3 *г* $Zn(C_2H_5)_2$. Затем установку наполняют через кран *3* азотом наивысшей очистки. После этого около точки *4* трубку разрезают и вводят через отверстие трубки *5* 50 *мл* абсолютного эфира, тщательно высушенного натриевой проволокой. В продолжение всех манипуляций через кран *3* пропускают сильную струю азота, который выходит из установки через присоединенную около точки *4* хлоркальциевую трубку. Из эфирного раствора осаждают $Zn(NH_2)_2$ путем пропускания тщательно очищенного аммиака. Одновременно медленно испаряют эфир из сосуда *2*. Это продолжается около 2 час. Затем препарат измельчают стеклянным ядрышком *6*. После этого над препаратом пропускают аммиак в течение 5 час. при температуре 150° и в течение 12 час. при комнатной температуре.

Свойства. Бесцветное аморфное вещество, медленно разлагающееся на воздухе. *D* 2,13.

Литература. Juza R., Fasold K., Kuhn W., Z. anorg. Chem., **234**, 86 (1937).

НИТРИД ЦИНКА

Zn_3N_2

$$3Zn + 2NH_3 = Zn_3N_2 + 3H_2$$
$$196{,}13 \quad 34{,}06 \quad 224{,}15 \quad 6{,}06$$

Около 7 *г* цинковой пыли нагревают в фарфоровой лодочке, помещенной в трубку из тугоплавкого стекла, в течение 17 час. при 500°, затем в течение 8 час. при 550° и в течение 16 час. при 600° в сильной струе очищенного аммиака. При этом отгоняется около 3 *г* цинка. Неперегоняемый остаток представляет собой Zn_3N_2. При таком методе работы цинк, который лишь выше своей точки плавления переходит полностью в нитрид, не сплавляется.

Свойства. Черно-серый продукт, на воздухе в значительной степени устойчивый. *D* 6,40 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу $D\,5_3$ (тип Mn_2O_3).

Литература. Juza R., Neuber A., Hahn H., Z. anorg. Chem., **239**, 273 (1938).

ФОСФИДЫ ЦИНКА

Zn_3P_2; ZnP_2

$$3Zn + 2P = Zn_3P_2; \quad Zn + 2P = ZnP_2$$
$$196{,}13 \quad 61{,}95 \quad 258{,}08 \quad 65{,}38 \quad 61{,}95 \quad 127{,}33$$

I. Цинк нагревают в фарфоровой лодочке, находящейся в трубке из тугоплавкого стекла, в электрической печи, в атмосфере сухого чистого азота или водорода до температуры около 700°. Красный фосфор находится в другой лодочке, которая также помещена в стеклянную трубку, однако вне электрической печи. Эту лодочку нагревают пламенем горелки; при помощи тока азота или водорода пар фосфора пропускают над нагретым металлом, который при 700° уже обнаруживает заметное давление пара. У краев лодочки и на стенках трубки образуются кристаллы. Неиспарившийся металл образует в лодочке серовато-черную массу фосфида. Полученный продукт представляет собой смесь Zn_3P_2 и ZnP_2.

При нагревании препарата до 1100° в кварцевой или фарфоровой трубке в токе водорода образуются в результате возгонки кристаллы

более легко летучего Zn_3P_2 вместе с небольшим количеством ZnP_2.

II. В вакууме приводят во взаимодействие пары фосфора с Zn_3P_2. При этом получают твердую массу. Однако весьма трудно добиться содержания фосфора более 30%. Препарат представляет собой смесь Zn_3P_2 и ZnP_2. ZnP_2 можно получить в виде черного некристаллического порошка, растворяя в разбавленной HCl (1—10 частей концентрированной HCl на 100 частей воды) Zn_3P_2, содержащийся в смеси фосфидов.

Свойства. Zn_3P_2: серый продукт; при обработке кислотами выделяется PH_3. D 4,54 (рентгенографически). Кристаллизуется в тетрагональной системе по типу $D\,5_9$ (тип Zn_3P_2).

ZnP_2: Иглы оранжевого или красного цвета, нерастворимые в кислотах, не отличающихся окислительным действием. В атмосфере, содержащей пар фосфора, возгоняются без разложения.

D 3,51 (рентгенографически). Кристаллизуется в тетрагональной системе по типу D_4^1 или D_3^1.

Литература. I. v. Stackelberg M., Paulus R., Z. phys. Chem., (B) 28, 427 (1935).

II. Jolibois P., C. R., 147, 801 (1908).

ОРТОФОСФАТ ЦИНКА

$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

I. $$\underset{862,77}{3ZnSO_4 \cdot 7H_2O} + \underset{356,02}{2Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O} =$$
$$= \underset{458,15}{Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O} + \underset{284,12}{2Na_2SO_4} + \underset{98,09}{H_2SO_4} + 21H_2O$$

5,8 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 400 *мл* воды и при помешивании прибавляют к этому раствору при кипении раствор 2,5 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$

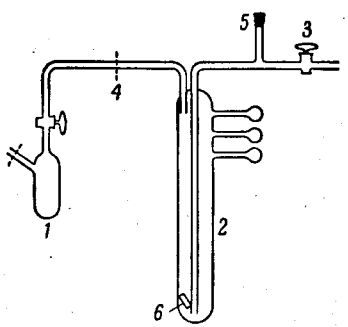


Рис. 241. Получение цинкамида.

1—сосуд для цинкдиэтила; *2*—сосуд для амида цинка; *3*—кран; *4*—точка, около которой разрезают трубку; *5*—трубка для ввода эфира; *6*—стеклянное ядрышко.

в 100 *мл* воды. Кристаллический осадок, выпадающий немедленно, квалифицируется как «чистый для анализа».

II. $$\underset{244,14}{3ZnO} + \underset{195,98}{2H_3PO_4} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{458,15}{Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O}$$

100 *г* 69%-ного раствора H_3PO_4 (D 1,52) насыщают при точке кипения (121°) окисью цинка (около 42 *г*). При этом испаряющуюся воду следует возмещать. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и, наконец, льдом до 0°. После добавления 10 объемн. частей ледяной воды смесь сильно встряхивают и раствор отфильтровывают в фарфоровую чашку, которую после этого нагревают при помешивании на водяной бане. Скоро выделяются прозрачные листочки тетрагидрата, которые отсасывают, промывают кипящей водой и высушивают на глиняной тарелочке. Выход составляет 16 *г*.

Свойства. Игольчатые и имеющие вид табличек кристаллы. Растворимость в воде уменьшается при повышении температуры; перекристаллизация может быть осуществлена лишь из растворов, содержащих фосфорную кислоту. Соль растворима в разбавленных кислотах и в разбавленном растворе аммиака. Теряет при 100° 2 моля воды; при 190°—третий моль воды, при температуре от 250° получают безводную соль.

D 3,109; твердость 2—3; кристаллизуется в ромбической системе.

Литература. I. Thilo E., Schulz J., Z. anorg. Chem., 265, 201 (1951).

II. Eberly N. E., Gross C. V., Crowell W. S., J. Am. Chem. Soc., 42, 1432 (1920).

АРСЕНИДЫ ЦИНКА

Zn_3As_2; $ZnAs_2$

$$\underset{196,13}{3Zn} + \underset{149,82}{2As} = \underset{345,95}{Zn_3As_2}; \quad \underset{65,38}{Zn} + \underset{149,82}{2As} = \underset{215,20}{ZnAs_2}$$

I. Из цинка и пара мышьяка, пропускаемого над металлом, в токе азота или водорода, не содержащего кислорода, образуется Zn_3As_2 [см. Фосфид цинка, I, стр. 496].

II. Zn_3As_2 можно получить путем нагревания эквивалентных количеств цинка и мышьяка в эвакуированной запаянной трубке из тугоплавкого стекла, нагретой до 780°. $ZnAs_2$ образуется при тех же условиях, однако в присутствии избытка мышьяка, так как давление мышьяка при разложении $ZnAs_2$ имеет довольно высокое значение уже при температуре его получения.

Свойства. Zn_3As_2: серое вещество; при взаимодействии с кислотами выделяет AsH_3; т. пл. 1015°. D 5,62 (рентгенографически); твердость 3, кристаллизуется по типу $D\,5_9$ (тип Zn_3P_2). $ZnAs_2$: черно-серого цвета; т. пл. 771°; твердость 3. D 5,08 (рентгенографически); кристаллизуется в ромбической системе.

Литература. v. Stackelberg M., Paulus R., Z. phys. Chem., (B) 28, 427 (1935); Heike W., Z. anorg. Chem., 118, 264 (1921).

ЦИНКДИЭТИЛ

$Zn(C_2H_5)_2$

$$Zn + C_2H_5J = C_2H_5ZnJ;$$
$$65{,}38 \quad 155{,}97 \quad 221{,}35$$
$$2C_2H_5ZnJ = Zn(C_2H_5)_2 + ZnJ_2$$
$$442{,}70 \quad 123{,}50 \quad 319{,}20$$

I. В полулитровую колбу *1* (рис. 242) вносят 200 *г* безводного C_2H_5J (нагретого с кусочками натрия, отсифонированного и отогнанного) и 200 *г* цинковой пыли, предварительно очищенной кислотой и высушенной в атмосфере двуокиси углерода при температуре 160—180°. Затем добавляют столько сухих цинковых стружек, чтобы они выходили за пределы поверхности жидкости. После этого пропускают через стеклянную трубку *2* струю сухой, не содержащей воздуха двуокиси углерода (или азота) и полностью вытесняют воздух из установки. Затем конец форштоса *3* опускают сначала неглубоко в ртуть, находящуюся в цилиндрическом сосуде *4*, и быстро запаивают капилляр *2* по линии, изображенной на рисунке пунктиром.

После этого колбу нагревают на водяной бане до 80°. Постепенно температуру повышают до 96°. При этом нижний конец форштоса *3* опускают приблизительно на 20 *см* ниже уровня ртути.

Если были приняты все меры предосторожности против проникновения влаги, то реакция начинается через 1—1,5 часа кипячения с обратным холодильником. Когда в колбе перестанут конденсироваться капли C_2H_5J (для чего требуется дальнейшее нагревание в течение 1,5—2 час.), реакция доходит до конца (образуется твердый C_2H_5ZnJ). После этого запаянный капилляр *2* снова отрезают около места запайки, удаляют цилиндрический сосуд *4*, на место которого помещают приемник *5*, и пропускают через установку медленный ток индифферентного газа. Затем немного наклоняют колбу таким образом, чтобы холодильник был направлен книзу, и перегоняют $Zn(C_2H_5)_2$ на масляной бане (около 200°) в приемник *5*, который после этого запаивают обычным образом. Выход около 92% по сравнению с теоретическим количеством.

II. По Деннису, можно проводить этот синтез с металлической парой, изготовленной путем восстановления смеси 200 *г* цинковой пыли с 25 *г* тонко измельченной CuO в токе водорода в течение 20 мин. при температуре около 400°; эта пара должна быть тотчас же подвергнута дальнейшей обработке. Достаточную поверхность соприкосновения между металлической парой и C_2H_5J получают путем смешения тонко измельченной металлической пары с равным количеством сухого песка.

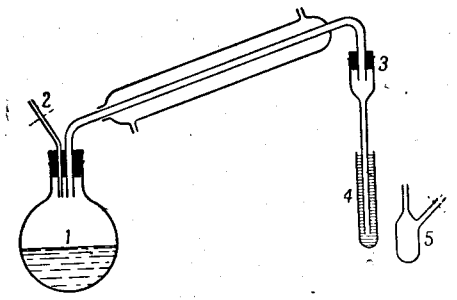


Рис. 242. Получение цинкдиэтила.

1—полулитровая колба; *2*—стеклянный капилляр; *3*—форштос; *4*—цилиндрический сосуд со ртутью; *5*—приемник.

III. Для получения более значительных количеств $Zn(C_2H_5)_2$ с успехом пользуются сплавом цинка с 5—8% меди, который получают путем сплавления цинка с латунью. Затем из сплава отливают палочки и измельчают их на кусочки. При применении этого сплава половина дорогостоящего C_2H_5J может быть заменена на C_2H_5Br. Реакция протекает тогда менее энергично. Удаление из $Zn(C_2H_5)_2$ примеси этана и C_2H_5J осуществляют путем фракционированной перегонки при низком давлении. $Zn(C_2H_5)_2$ запаивают в ампулы или сохраняют в колбе с хорошо смазанным стеклянным краном.

По тому же методу могут быть получены: цинкди-*н*-пропил, т. кип. 40° (9 *мм* рт. ст.); цинкди-*н*-бутил, т. пл. 81° (9 *мм* рт. ст.); цинкди-*изо*-амил, т. кип. 100—103° (12 *мм* рт. ст).

Свойства. Бесцветная жидкость; устойчива по отношению к CO_2; на воздухе вспыхивает. Водой чрезвычайно сильно разлагается с образованием $Zn(OH)_2$ и C_2H_6. Растворима в эфире. Т. пл. —30°; т. кип. 117,6° (760 *мм* рт. ст.); 27° (30 *мм* рт. ст.); 0° (4 *мм* рт. ст.). D^{20} 1; 207; D^8 1,245.

Литература. I. Krause E., Grosse A., Chemie d. metallorgan. Verbindungen, Berlin, 1937 [Методика по Симоновичу, ЖРФХО, 31, 38 (1899)].

II. Dennis L. M., Z. anorg. Chem., 174, 133 (1928).

III. Синт. орг. преп., сб. 2, Издатинлит, 1949, стр. 249; Grubitsch H., Anorgan präp. Chemie, Springer, Wien, 1950, S. 458; Laubengayer A. W., Fleckenstein R. H., Z. anorg. Chem., 191, 283 (1930).

КАРБОНАТ ЦИНКА

$ZnCO_3$

I.
$$ZnSO_4 + 4KHCO_3 = ZnCO_3 + K_2SO_4 +$$
$$(\cdot 7H_2O) \quad 287{,}59 \quad 400{,}48 \quad 125{,}39 \quad 174{,}27$$
$$+ K_2CO_3 + 2CO_2 + 2H_2O$$
$$138{,}21$$

Нейтральный $ZnCO_3$ получают в результате процесса старения осажденного карбоната цинка в течение продолжительного времени

при низкой, однако постепенно повышающейся температуре (без повышенного давления двуокиси углерода).

К 700 *мл* охлажденного до 3° 0,1 *М* раствора $ZnSO_4$ приливают при помешивании 300 *мл* насыщенного двуокисью углерода, охлажденного до той же температуры 1 н. раствора $KHCO_3$. В течение первых 3—4 дней температуру поддерживают ниже 10° и затем в течение еще 2—3 дней приблизительно на уровне 20° до тех пор, пока первоначально объемистый осадок не превратится в мелкокристаллический. Затем его промывают несколько раз водой по методу декантации. При этом необходимо удалить хлопья, плавающие в находящейся над осадком жидкости. На фильтре препарат промывают до отсутствия в промывной жидкости следов сульфата. В заключение препарат высушивают при комнатной температуре в эксикаторе или при температуре 130°.

Дебаеграмма высушенного при 130° препарата соответствует дебаеграмме природного смитсонита ($ZnCO_3$); однако в ней появляются еще 7 дополнительных линий. Выход хороший.

II. $$\underset{136,29}{ZnCl_2} + \underset{400,48}{4KHCO_3} + xCO_2 = \underset{125,39}{ZnCO_3} + \underset{149,12}{2KCl} + \underset{138,21}{K_2CO_3} + (x+2)CO_2 + 2H_2O$$

В этом случае синтез осуществляют при проведении процесса старения под давлением двуокиси углерода при комнатной температуре в течение очень короткого времени.

10 *мл* концентрированного раствора $ZnCl_2$ замораживают в трубке для запаивания сухим льдом. К раствору прибавляют в четырехкратном избытке твердый $KHCO_3$ и 10 *мл* воды. Затем к смеси добавляют несколько кусков сухого льда, запаивают трубку при охлаждении и оставляют ее стоять при комнатной температуре до тех пор, пока ее содержимое не растает. После этого температуру трубки поддерживают при 130° в течение 2 час.

При каких-либо отклонениях от прописи при проведении работ по обоим методам образуются препараты основного характера.

Свойства. Бесцветный продукт. При кипячении с водой переходит в основную соль. При 140° начинается разложение, при 295,5° давление двуокиси углерода достигает 700 *мм* рт. ст. В 100 *мл* воды растворяются $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ *г*. $ZnCO_3$ легко растворим в кислотах. *D* 4,4. Твердость (природного цинкового шпата) 5. Кристаллизуется в виде ромбоэдрических кристаллов по типу GO_1 (тип кальцита).

Литература. Hüttig G. F., Zörner A., Hnevkovsky O., Monatsch. Chem., **72**, 31 (1939).

АЦЕТАТ ЦИНКА

$Zn(CH_3COO)_2$

$$\underset{297,52}{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} + \underset{102,08}{(CH_3CO)_2O} = \underset{183,45}{Zn(CH_3COO)_2} + 2\underset{126,04}{HNO_3} + \underset{90,10}{5H_2O}$$

10,2 *г* $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ нагревают с 40 *мл* уксусного ангидрида; по завершении бурной реакции и некоторого стояния смеси на холоду кристаллическую кашеобразную массу отсасывают, промывают небольшим количеством уксусного ангидрида и эфира и высушивают в вакууме над KOH и H_2SO_4. Выход 95%.

Свойства. Бесцветные октаэдрические кристаллы. Т. пл. 242°. (Ниже этой температуры препарат возгоняется в вакууме без разложения; выше—наступает разложение.) *D* 1,84. Из разбавленной уксусной кислоты выкристаллизовывается дигидрат.

Литература. Späth E., Monatsch. Chem., **33**, 240 (1912).

ЦИАНИСТЫЙ ЦИНК (ЦИАНИД ЦИНКА)

$Zn(CN)_2$

I. $$\underset{(\cdot 7H_2O)}{ZnSO_4} + \underset{130,24}{2KCN} = \underset{117,42}{Zn(CN)_2} + \underset{174,27}{K_2SO_4}$$
$287,59$

К раствору 10 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 100 *мл* воды при постоянном помешивании добавляют раствор KCN до тех пор, пока прибавление одной капли не перестанет вызывать появление осадка. Для этого потребуется прибавить 50 *мл* водного раствора, содержащего 5 *г* KCN. Осадок, который при длительном кипячении выпадает хорошо, промывают в течение длительного времени горячей водой и высушивают спиртом и эфиром или при 70°. Выход около 4 *г*.

II. $$\underset{183,46}{Zn(CH_3COO)_2} + \underset{54,06}{2HCN} = \underset{117,42}{Zn(CN)_2} + \underset{120,10}{2CH_3COOH}$$

Из раствора $Zn(OH)_2$ в CH_3COOH осаждают синильной кислотой $Zn(CN)_2$. После промывания осадок высушивают при 110°.

Свойства. Белый аморфный порошок или блестящие ромбические призмы. Нерастворим в воде и спирте. Растворим в цианидах щелочных металлов, в водном растворе аммиака, в разбавленных кислотах с выделением HCN. *D* 1,852. Кристаллизуется по типу *C3* (тип Cu_2O).

Литература. I. Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chem., 2 Aufl., **10**, 718; Loebe, диссертация, Berlin, 1902.

II. Biltz W., Z. anorg. Chem., **170**, 161 (1928).

ТЕТРАЦИАНОЦИНКАТ КАЛИЯ

$K_2Zn(CN)_4$

I. $$Zn(CN)_2 + 2KCN = K_2Zn(CN)_4$$
$$117{,}42 \quad 130{,}24 \quad 247{,}66$$

$Zn(CN)_2$ растворяют в эквивалентном количестве раствора KCN. Процесс растворения продолжается при обыкновенной температуре около 10 мин. и может быть ускорен нагреванием. При выпаривании из раствора выделяется соль.

II. $$ZnO + K_2CO_3 + 4HCN =$$
$$81{,}38 \quad 138{,}21 \quad 108{,}12$$
$$= K_2Zn(CN)_4 + CO_2 + 2H_2O$$
$$247{,}66 \quad 44{,}01$$

ZnO суспендируют в водном растворе эквивалентного количества K_2CO_3 и обрабатывают в течение нескольких дней газообразным HCN до тех пор, пока вся окись цинка не перейдет в раствор. Из упаренного фильтрата выделяется комплексная соль в виде мелких кристаллов. Ее высушивают при 105°.

Свойства. Прозрачные, как вода, октаэдры, из которых при 20° в 100 *мл* воды переходят в раствор 11 *г* и в 210 *г* 88%-ного (по объему) спирта растворяется 1 *г*. Т. пл. 538°. *D* 1,647. Кристаллизуется по типу $H1_1$ (структура шпинели).

Литература. I. Spitzer F., Z. Elektrochem., **11**, 347 (1905).
II. Biltz, Z. anorg. Chem., **170**, 161 (1928).

СИЛИКОФТОРИД ЦИНКА

$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$

$$ZnO + H_2SiF_6 + 5H_2O = ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$$
$$81{,}38 \quad 144{,}11 \quad 90{,}10 \quad 315{,}59$$

Почти эквивалентное количество ZnO растворяют в водной H_2SiF_6. Полного насыщения следует избегать, так как иначе может наступить гидролиз с выделением студенистой кремниевой кислоты. Раствор выпаривают в платиновой или в свинцовой чашке на водяной бане до образования пленки, которую снова переводят в раствор в небольшом количестве воды, после чего раствор упаривается над H_2SO_4 в эксикаторе до кристаллизации.

Синоним. Фторосиликат цинка.

Свойства. Бесцветные ромбоэдрические призмы, устойчивые к действию воздуха. *D* 2,139. 100 *мл* насыщенного раствора содержат при 0° 50,3 *г*, а при 20° 52,8 *г* безводной соли. Удельный вес насыщенного при 20° раствора приблизительно достигает значения 1,49.

Литература. Stortenbecker W., Z. phys. Chem., (A) 67, 621 (1909); Ruff O., Friedrich C., Ascher E., Angew. Chem., 43, 1081 (1930).

РИНМАНОВА ЗЕЛЕНЬ

При получении ринмановой зелени лучше всего исходить из смеси карбонатов или оксалатов цинка и кобальта. К ним добавляют в качестве плавня и минерализатора равное количество KCl (например, 15 *г* $ZnCO_3$, 3,5 *г* $CoCO_3$ и 18,5 *г* KCl) и нагревают смесь в платиновом тигле в течение многих часов при высокой температуре (>1000°). Охлаждение должно быть по возможности проведено в атмосфере двуокиси углерода. Путем многократного повторения прокаливания с последующим промыванием и добавочным прибавлением KCl реакцию доводят до конца.

При более высоких температурах и при кальцинировании в вакууме цвет смеси становится более светлым, напоминающим при избытке цинка цвет малахита, а при избытке кобальта цвет становится коричнево-розовым. В препаратах, прокаленных при температуре ниже 1000°, часть кобальта входит в состав зеленого $ZnCo_2O_4$.

Препараты ринмановой зелени представляют собой смешанные кристаллы ZnO—CoO. Зеленые препараты с меньшим содержанием кобальта (приблизительно до 30% CoO) состоят из твердого раствора CoO, растворенной в ZnO (решетка типа вюрцита). Окрашенные в розовый цвет препараты с более значительным содержанием кобальта (начиная от 70% CoO) представляют собой растворы ZnO в CoO (решетка типа NaCl). Между этими двумя типами смешанных кристаллов лежит область гетерогенных смесей.

Синонимы. Кобальтова зелень, бирюзовая зелень, зеленая киноварь.

Свойства. Растворима в слабых кислотах и в растворах $(NH_4)_2CO_3$. *D* ~5,5.

Литература. Hedvall J. A., Z. anorg. Chem., 86, 201 (1914); Natta G., Passerini L., Gazz. chim. ital., 59, 620 (1929).

КАДМИЙ

Cd

(В иглах)

$$CdSO_4 \rightarrow Cd + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2$$
$$(\cdot {}^8/_3H_2O)$$
$$256{,}53 \quad 112{,}41 \quad 98{,}09$$

В цилиндрическом стеклянном сосуде с внутренним диаметром 7 *см* устанавливают на расстоянии около 5 *см* друг от друга два круглых пластинчатых электрода из платины, имеющих диаметр 4,5 *см*; из них нижний функционирует в качестве катода, а верхний—в качестве анода. Концентрированный раствор $CdSO_4$, слегка подкисленный серной кислотой, служит электролитом. При токе 0,1—0,3 *а* на 1 *см*^{2}

кадмий выделяется на катоде в виде тонкого кристаллического порошка. Электролитическая ванна наполняется сравнительно быстро блестящим серебристым кристаллическим порошком. Время от времени объемистый кристаллический порошок утрамбовывают стеклянной палочкой, чтобы предотвратить короткое замыкание с анодом.

Когда содержание кадмия в электролите станет столь незначительным, что на катоде начнет выделяться водород, следует дополнить электролитическую ванну новым количеством $CdSO_4$; в противном случае скоро начнет образовываться губчатый металл, который образуется также и при слишком высокой плотности тока.

Кадмий применяется для наполнения редукторов Джонса.

Свойства. Серебристо-белый кристаллический порошок с насыпной плотностью 80%. В 100 *г* ртути растворяется при 18° 5,17*г* кадмия. Растворим в минеральных кислотах; т. пл. 321°; т. кип. 765°. *D* 8,642; твердость 2; электрохимический эквивалент 2,097 *г* (*а-час*)$^{-1}$. Кристаллизуется по типу *A*3 (тип Mg).

Литература. Treadwell F. P., Helv. chim. Acta, **4**, 551 (1921); Treadwell F. P., Lehrbuch d. analyt. Chemie, Bd. 2, Wien, 1949, S. 524.

ХЛОРИД КАДМИЯ (ХЛОРИСТЫЙ КАДМИЙ)

$CdCl_2$

I. $Cd(NO_3)_2 + 2HCl = CdCl_2 + 2HNO_3$
($\cdot 4H_2O$)
308,51 72,94 183,32 126,04

$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ превращают в хлорид путем повторного его выпаривания с самой чистой концентрированной соляной кислотой в кварцевой чашке. После этого продукт еще дважды перекристаллизовывают. Для частичного обезвоживания соль оставляют на продолжительное время в вакуум-эксикаторе над часто сменяемым сплавленным KOH. Затем препарат осторожно обезвоживают путем нагревания в токе HCl. В токе того же самого газа его дважды перегоняют, и наконец дистиллят сплавляют в атмосфере чистого азота.

II. $Cd + 2HCl = CdCl_2 + H_2$
112,41 72,94 183,32 2,02

Реакция между кадмием и HCl спокойно начинается при 450° и протекает равномерно. Хлорид перегоняют дважды в токе HCl и сплавляют в атмосфере азота.

Свойства. Бесцветные ромбоэдрические листочки. В 100 *мл* воды растворяется при 0° 90,1 *г* (2,5 H_2O); при 20° 111,4 *г* (2,5 H_2O) и при 100° 150 *г* (1 H_2O). Выше 34° соль кристаллизуется в виде моногидрата. В 100 *г* метанола или этанола растворяется при 15,5° 1,7 *г* безводного $CdCl_2$. Т. пл. 568°; т. кип. 967°. *D* 4,047. Кристаллизуется по типу *C* 19 (тип $CdCl_2$).

Литература. Hönigschmid O., Schlee R., Z. anorg. Chem., 227, 184 (1936).

ГИДРОКСИХЛОРИД КАДМИЯ

Cd(OH)Cl

Cd(OH)Cl из 5 основных хлоридов кадмия имеет наибольшее содержание хлорида. Он является устойчивым конечным продуктом гидролиза не слишком разбавленного раствора $CdCl_2$.

I. $CdCl_2 + NaOH = Cd(OH)Cl + NaCl$
183,32 40,01 164,88 58,46

0,1—1,0 *M* раствор $CdCl_2$ обрабатывают 30% эквивалентного количества раствора едкого натра. Раствор после этого должен иметь значение pH, приблизительно равное 6,6.

Выпавший осадок представляет собой неустойчивый основной хлорид, который в том случае, если осадок находится в соприкосновении с маточным раствором, переходит в течение нескольких дней через промежуточные ступени в устойчивый Cd(OH)Cl. Теоретический состав устанавливают по 1 *M* раствору $CdCl_2$.

II. $CdO + CdCl_2 + H_2O = 2Cd(OH)Cl$
128,38 183,32 18,02 329,76

CdO нагревают с раствором $CdCl_2$ в запаянной трубке в течение многих суток до 210°.

Свойства. Бесцветные удлиненные гексагональные призмы. *D* 4,57. Кристаллизуется в слоистой решетке по типу EO_3 (тип Cd(OH)Cl).

Литература. I. Feitknecht W., Gerber W., Helv. chim. Acta, **20**, 1344 (1937); Z. Kristallogr., (A) **98**, 168 (1937).

II. Hoard I. L., Grenko O. D., Z. Kristallogr., (A) **87**, 110 (1934).

ДВОЙНАЯ СОЛЬ ХЛОРИСТОГО КАДМИЯ И КАЛИЯ (ХЛОРИД КАЛИЯ-КАДМИЯ)

$CdCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$

$CdCl_2 + KCl + H_2O = CdCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$
183,32 74,56 18,02 275,90

Двойная соль кристаллизуется из водного раствора эквимолекулярных количеств ниже 36,5°. Выше этой температуры кристаллизуется безводная соль.

Применяется для изготовления нормального элемента по Липскомбу—Хюлетту (704 *мв*).

Свойства. Тонкие иглы с шелковистым блеском. В 100 *г* насыщенного раствора содержится при 2,6°

21,87 *г*; при 19,3° 27,50 *г*; при 41,5° 35,66*г* и при 105,1° 51,67 *г* безводной соли.

Литература. Hering H., C. R., **194**, 1157 (1932).

БРОМИСТЫЙ КАДМИЙ (БРОМИД КАДМИЯ)

$CdBr_2$

$$Cd + Br_2 = CdBr_2$$
$$112{,}41 \quad 159{,}83 \quad 272{,}24$$

Кадмий бромируют в кварцевой лодочке, помещенной в трубку из тугоплавкого стекла, которая перед этим должна быть наполнена сухим азотом. Бромирование производят при 450°. Перед трубкой присоединяют наполненную бромом промывную склянку, через которую пропускают азот. Полное бромирование 3 *г* кадмия требует при 450° около 2 час. Не рекомендуется повышать температуру для ускорения реакции, так как в противном случае вместе с $CdBr_2$ будут отгоняться также и значительные количества металла. Образовавшийся и сплавленный $CdBr_2$ имеет темно-красный цвет в том случае, если к соли примешан еще не прореагировавший металл. Соль становится светлой по мере того, как исчезает металл, так что, наконец, по установившейся не меняющейся светлой окраске можно сделать заключение о конце реакции. Образовавшийся $CdBr_2$ путем повышения температуры перегоняют два раза в токе брома и для очистки от некоторого избыточного количества брома его переплавляют в атмосфере чистой двуокиси углерода. В качестве подходящей для всех этих операций аппаратуры можно рекомендовать предложенную О. Хёнигшмидом и Виттнером [Z. anorg. Chem., 226, 297(1936)] для получения чистых галогенидов урана аппаратуру, описанную при синтезе UBr_4 (см. раздел «Хром, молибден, вольфрам, уран», стр. 659).

Свойства. Бесцветные очень гигроскопичные гексагональные чешуйки с жемчужным блеском. В 100 *мл* H_2O растворяются при 18° 95 *г* при 100° 160 *г*. При температуре выше 36° эта соль кристаллизуется из раствора в виде моногидрата, ниже этой температуры—в виде тетрагидрата. В 100 *г* спирта растворяется при 15° 26,4 *г* безводного $CdBr_2$. Т. пл. 566°; т. кип. около 810°. *D* 5,192. Кристаллизуется по типу *C* 19 (тип $CdCl_2$).

Литература. Hönigschmid O., Schlee R., Z. anorg. Chem., 227, 184 (1936).

ИОДИСТЫЙ КАДМИЙ (ИОДИД КАДМИЯ)

CdJ_2

I.
$$Cd + 2J = CdJ_2$$
$$112{,}41 \quad 253{,}82 \quad 366{,}23$$

CdJ_2 образуется при встряхивании обрезков кадмия (или губчатого кадмия, полученного из раствора $CdSO_4$ при взаимодействии с цинком) с эквивалентным количеством возогнанного иода и дестиллированной водой. Вместо встряхивания можно также кипятить смесь в колбе с обратным холодильником в течение 2 час. После обесцвечивания жидкости ее фильтруют и упаривают на водяной бане. Кристаллы высушивают в течение 24 час. при температуре 100—150° в вакууме над P_2O_5.

Тщательно высушенный CdJ_2 возгоняют в токе CO_2, свободного от присутствия кислорода. Пары CdJ_2 конденсируют в длинной стеклянной трубке, конец которой закрыт полотном (при этом образуется «цвет CdJ_2»).

II.
$$CdSO_4 + 2KJ = CdJ_2 + K_2SO_4$$
$$(\cdot {}^8/_3H_2O)$$
$$256{,}53 \quad 332{,}02 \quad 366{,}23 \quad 174{,}27$$

Водный раствор 15 частей $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ и 20 частей KJ выпаривают досуха и экстрагируют абсолютным спиртом при подогревании. Из охлажденного раствора выкристаллизовывается CdJ_2 в виде бесцветных листочков.

Свойства. Бесцветные, блестящие, устойчивые на воздухе гексагональные листочки. В 100 *мл* воды растворяется при 18° 85 *г*, при 100° 128 *г*. В 100 *мл* метанола растворяется при 20° 176 *г*. В 100 *мл* этанола растворяется около 90 *г*. CdJ_2 растворим в эфире. Т. пл. 387°; т. кип. 787°. *D* 5,67. Кристаллизуется по типу *C*6 (тип CdJ_2) и по типу *C*27 (второй тип CdJ_2). Удельный вес (по рентгенографическим данным) обоих структурных типов идентичен.

Литература. I. Biltz W., Mau C., Z. anorg. Chem., 148, 170 (1925); Cohen E., Moesveld A. L. Th., Z. phys. Chem., **94**, 471 (1920).

II. Jahresber. Fortschr. Chem., **1864**, 242.

ГИДРООКИСЬ КАДМИЯ

$Cd(OH)_2$

1. КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ФОРМА

$$CdJ_2 + 2KOH = Cd(OH)_2 + 2KJ$$
$$366{,}23 \quad 112{,}22 \quad 146{,}43 \quad 332{,}02$$

10 *г* CdJ_2 растворяют в 200 *мл* воды, затем добавляют 320 *г* KOH и нагревают до тех пор, пока образующаяся сначала $Cd(OH)_2$ снова растворится; это наступает при температуре около 135°. При этом нужно постоянно перемешивать смесь; в противном случае нижние слои жидкости нагреваются до столь высокой температуры, что $Cd(OH)_2$ частично превращается в черную CdO, которая лишь с трудом может быть переведена обратно в раствор.

Применяемый KOH не должен содержать примеси карбоната. Главная часть $Cd(OH)_2$

выделяется в виде кристаллов при медленном охлаждении жидкости. Однако некоторое количество гидрата остается даже после полного охлаждения в растворе; она выпала бы в виде гидроокиси кадмия, если бы жидкость тотчас же была обработана водой. Поэтому для отделения $Cd(OH)_2$ необходимо дать раствору постоять в течение 12 час. до его обработки водой.

II. Очень однородный препарат $Cd(OH)_2$ получают из $Cd(CH_3COO)_2$ и 85%-ного раствора едкого кали после предварительного отделения выкристаллизовавшегося CdO подобным же методом.

III. Мелкокристаллический препарат

$$\underset{308,51}{Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O} + \underset{80,02}{2NaOH} = \underset{146,43}{Cd(OH)_2} + \underset{170,02}{2NaNO_3} + 5H_2O$$

Мелкокристаллический препарат получают путем добавления по каплям при встряхивании эквивалентного количества кипящего раствора $Cd(NO_3)_2$ в кипящий, не содержащий примеси карбоната 0,82 н. раствор едкого натра; после этого жидкость над осадком несколько раз декантируют после промывания осадка горячей водой, затем осадок высушивают при 60° над P_2O_5 в вакууме (см. подробное описание в оригинальной литературе).

Свойства. Гексагональные бесцветные листочки с перламутровым блеском. Растворимы в кислотах и в растворах NH_4Cl. В 100 *мл* воды при 25° растворяется 0,26 *мг*; в 100 *мл* 5 н. раствора NaOH – 0,13 *г*. При 130°— начало дегидратации, при 200°—полное обезвоживание. *D* 4,79. Кристаллизуется по типу *C*6 (тип CdJ_2).

Литература. I. De Schulten A., C. R., **101**, 72 (1885).

II. Scholder R., Staufenbiel E., Z. anorg. Chem., **247**, 271 (1941).

III. Fricke R., Blaschke F., Z. Elektrochem, **46**, 46 (1940).

СУЛЬФИД КАДМИЯ

CdS

$$\underset{(\cdot{}^8/_3H_2O)}{CdSO_4} + H_2S = CdS + H_2SO_4$$

256,53 *22,4 л* 144,48 98,09

Путем осаждения CdS действием H_2S из подкисленного серной кислотой горячего водного раствора $CdSO_4$ получают мелкораздробленный CdS кубической модификации. Из растворов галогенидов кадмия получают гексагональную модификацию (более или менее свободную от примеси кубической модификации CdS). Однако образующийся при этом сульфид загрязнен галогенидом, который очень прочно пристает к сульфиду и не может быть отмыт от него.

Окраска осадков колеблется вследствие различной величины частичек и неодинаковых свойств поверхности между лимонно-желтой и оранжевой. Для получения лимонно-желтой «кадмиевой желти» осаждают сильно разбавленный нейтральный раствор $CdSO_4$ при постоянном помешивании избытком раствора Na_2S. Осадок отмывают до исчезновения реакции на сульфат-ион. CdS, окрашенный в более темный цвет, получают при прокаливании в тигле смеси, состоящей из 2 частей $CdCO_3$ и 1 части серного цвета. После охлаждения препарат истирают в порошок.

Кристаллический CdS получают по следующей методике: 3 *г* кадмия, измельченного в тонкий порошок, или металлический кадмий в виде кристаллических частиц, полученных путем электролиза, сплавляют в подходящем фарфоровом тигле с 15 *г* K_2CO_3, 3 *г* Na_2CO_3 и 18 *г* серы. Приблизительно через 2 часа расплавленную массу охлаждают и выщелачивают водой. Из расплавленной массы выделяют сульфид в виде мелких, однако при рассматривании через микроскоп резко отграниченных золотисто-желтых блестящих гексагональных столбиков или пластинок.

Кристаллы величиной в несколько миллиметров можно, по Р. Фрерихсу, получить из H_2S и паров кадмия при температуре приблизительно 800°.

Свойства. Порошок лимонно-желтого или оранжево-желтого цвета. При 18° в 100 *мл* воды растворяется 0,13 *мг* CdS. Растворим в концентрированных или теплых разбавленных минеральных кислотах. Возгоняется при 980°. *D* 4,82. Твердость 3. CdS кристаллизуется в кубической системе по типу *B*3 (тип обманки) и в гексагональной системе по типу *B*4 (тип вюрцита). При нагревании в парах серы до 700—800° кубическая форма переходит в гексагональную.

Литература. Milligan M. O., J. Phys. Chem., **38**, 797 (1934); Weiser H. B., Durham E. J., ibid., **32**, 1061 (1928); Müller W. J., Löffler G., Angew. Chem., **46**, 538 (1933); Dönges E., неопубликованная работа; Schneider R., Pogg. Ann., **136**, 466 (1869); Hecht H., Präparative anorgan. Chemie, S. 115, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1951; Frerichs R., Naturwiss., **33**, 281 (1946).

СЕЛЕНИД КАДМИЯ

CdSe

Селенид кадмия получают аналогично получению ZnSe (ср. стр. 495; см. также раздел «Люминофоры»).

Свойства. Мол. вес 191,37. Темнокрасный порошок. *D* 5,767 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу *B*3 (тип обманки) и по типу *B*4 (тип вюрцита).

АМИД КАДМИЯ

$Cd(NH_2)_2$

$$\underset{228,59}{Cd(SCN)_2} + \underset{110,26}{2KNH_2} = \underset{144,46}{Cd(NH_2)_2} + \underset{194,38}{2KSCN}$$

7 *г* $Cd(SCN)_2$ помещают на пористую стеклянную пластинку *2*, впаянную в сосуде *1* установ-

ки, изображенной на рис. 243. Над этой солью конденсируют около 15 *мл* тщательно высушенного NH_3, в котором $Cd(SCN)_2$ растворяется. К этому раствору приливают через снабженную пришлифованным колпачком *4* часть установки со шлифом *3* раствор KNH_2 в жидком аммиаке, затем закрывают отверстие пришлифованным колпачком *4*. При этом выпадает белый объемистый осадок $Cd(NH_2)_2$. Необходимо вводить в реакцию KNH_2 с некоторым небольшим недостатком, так как $Cd(NH_2)_2$ при избытке KNH_2 переходит в раствор. Кроме того, необходимо проводить реакцию, тщательно оградив смесь

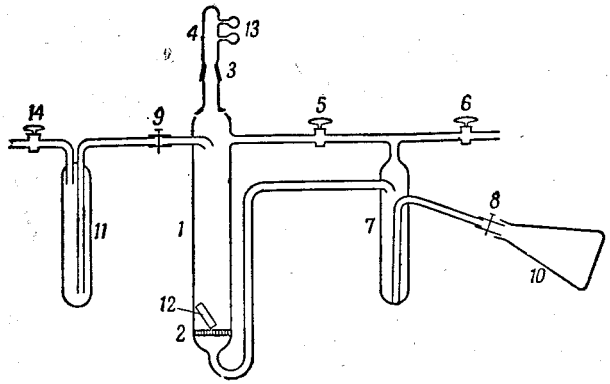


Рис. 243. Получение амида кадмия.

1—сосуд, в котором происходит реакция; *2*—стеклянный пористый фильтр; *3*—шлиф; *4*—пришлифованный колпачок; *5*, *6*, *14*—краны; *7*—сосуд, в который отсасывается жидкость; *8*, *9*—винтовые зажимы; *10*—приемник; *11*—сосуд с жидким аммиаком; *12*—стеклянное ядрышко; *13*—стеклянные шарики для отбора препарата.

от доступа воздуха. Открывая установку, необходимо пропускать через нее ток азота, чтобы в нее не мог проникнуть воздух.

После основательного перемешивания обоих растворов жидкость, находящуюся над осадком, отсасывают через пористую пластинку для отделения от KSCN и от избытка $Cd(SCN)_2$ в жидком аммиаке. Отсасывание производят через кран *6* при закрытом кране *5*; таким путем жидкость из сосуда *1* перекачивают в сосуд *7*, охлажденный смесью сухого льда со спиртом. Благодаря небольшому избыточному давлению, достигаемому при закрытом кране *6*, и при соответствующем временном прекращении охлаждения сосуда *7* жидкость удаляют из установки в приемник *10*, открывая винтовой зажим *8*. Для промывания препарата в установке создают, закрывая кран *8*, незначительно пониженное давление и, ослабив винтовой зажим *9*, на препарат, находящийся в сосуде *1*, насасывают новое количество жидкого аммиака из сосуда *11*. Промывание будет закончено, когда NH_3 испарится без остатка. После этого из препарата отсасывают насосом весь NO_3. Отбивая с помощью стеклянного ядрышка *12* препарат от стенок сосуда, его переводят в стеклянные шарики *13*, предназначенные для отбора препарата. Опыт проводят при температуре, приблизительно равной температуре кипения NH_3 (—33,5°). В качестве защитного газа применяют самый чистый азот, пропускаемый через краны *14* или *6*.

Свойства. Аморфное вещество слабожелтоватого цвета; на воздухе быстро изменяет свой цвет на коричневый. *D* 3,05.

Литература. Juza R., Fasold K., Kuhn W., Z. anorg. Chem., **234**, 86 (1937).

НИТРИД КАДМИЯ

Cd_3N_2

$$3Cd(NH_2)_2 = Cd_3N_2 + 4NH_3$$
$$433{,}41 \qquad 365{,}25 \qquad 68{,}12$$

$Cd(NH_2)_2$ разлагают термически в тензиметре (см. гл. 1, стр. 77) при 180° с неоднократной откачкой измеряемых количеств аммиака. Приблизительно через 36 час. выделение NH_3 заканчивается. При проведении опыта при более высоких температурах разлагается также и Cd_3N_2.

Свойства. Черное вещество. На воздухе образуется окись. Соединение экзотермическое. *D* 7,67 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу *D* 5_3 (тип Mn_2O_3).

Литература. Hahn H., Juza R., Z. anorg. Chem., **244**, 111 (1940).

ФОСФИДЫ КАДМИЯ

Cd_3P_2; CdP_2

I. $$3Cd + 2P = Cd_3P_2; \qquad Cd + 2P = CdP_2$$
$$337{,}23 \quad 61{,}95 \quad 399{,}18 \qquad 112{,}41 \quad 61{,}95 \quad 174{,}36$$

Фосфиды кадмия получают так же, как и фосфиды цинка (метод I, стр. 496). Cd_3P_2 возгоняется значительно легче, чем Zn_3P_2 (при температуре приблизительно 700°).

II. $$3CdO + 4P = Cd_3P_2 + P_2O_3$$
$$385{,}23 \quad 123{,}90 \quad 399{,}18 \quad 109{,}95$$

Суспензию CdO в концентрированном растворе KOH кипятят с обратным холодильником в течение нескольких часов с бензольным раствором белого фосфора. При этом выпадает объемистый светлокоричневый осадок, который после фильтрования промывают водой, спиртом и сероуглеродом и высушивают в вакуум-эксикаторе. После обработки в токе водорода при температуре приблизительно 500° получают с выделе-

нием чистого PH_3 и фосфора «чистый для анализа» Cd_3P_2.

Свойства. Cd_3P_2: серые блестящие иголочки или листочки; растворимы в соляной кислоте с выделением PH_3; с концентрированной HNO_3 вступают в реакцию со взрывом. Т. пл. 700°. D 5,60 (рентгенографически). Кристаллизуется в тетрагональной системе по типу $D\,5_9$ (тип Zn_3P_2).

CdP_2: вещество оранжевого или красного цвета, (иногда переходит в модификацию индиго-синего цвета [Renault B., C.R., 76, 283 (1873)]; иголочки тетрагональной системы. D 4,19 (рентгенографически).

Литература. I. v. Stackelberg M., Paulus R., Z. phys. Chem., (B) 28, 427 (1935).

II. Oppenheim A., Ber. dtsch. chem. Ges., 5, 979 (1872).

АРСЕНИДЫ КАДМИЯ

Cd_3As_2; $CdAs_2$

$$\underset{337,23}{3Cd} + \underset{149,82}{2As} = \underset{487,05}{Cd_3As_2}; \qquad \underset{112,41}{Cd} + \underset{149,82}{2As} = \underset{262,23}{CdAs_2}$$

Cd_3As_2 получают, как и Zn_3As_2 (метод I), путем нагревания металла в токе водорода, содержащем пары мышьяка (см. стр. 497).

Из диаграммы состояния выяснено кроме того существование $CdAs_2$, который может быть получен путем сплавления компонентов.

Свойства. Cd_3As_2 вещество серого цвета; т. пл. 721°; твердость < 3,5. D 6,35 (рентгенографически); кристаллизуется в тетрагональной системе по типу $D5_9$ (тип Zn_3P_2).

$CdAs_2$: черно-серого цвета; т. пл. 621°; твердость 3,5—4.

Литература. v. Stackelberg M., Paulus R., Z. phys. Chem., (B) 28, 427 (1935); Granger A., C. R., 138, 574 (1904); Жемчужный, Z. Metallographie, 4, 228 (1913).

ДИЭТИЛКАДМИЙ

$Cd(C_2H_5)_2$

$$\underset{108,98}{C_2H_5Br} + \underset{24,32}{Mg} = \underset{133,30}{C_2H_5MgBr}$$

$$\underset{266,60}{2C_2H_5MgBr} + \underset{272,24}{CdBr_2} = \underset{170,53}{Cd(C_2H_5)_2} + \underset{368,30}{2MgBr_2}$$

К C_2H_5MgBr, полученному из 29 *г* (1,2 моля) магния и необходимого для реакции количества (131 *г* или 1,2 моля) C_2H_5Br, растворенного в 350 *мл* абсолютного эфира, добавляют небольшими частями без охлаждения при сильном встряхивании 136 *г* (0,5 моля) безводного мелкоистертого $CdBr_2$. Затем большую часть эфира отгоняют на нагретой не выше 80° горячей водяной бане в токе азота. Оставшуюся в колбе твердую пористую серую массу отгоняют при 1 *мм* рт. ст. в приемник, охлажденный жидким азотом. Температуру масляной бани повышают в продолжение 1 часа от 20 до 120°. Из вполне бесцветного и прозрачного дестиллята осторожно отгоняют в токе азота эфир и остаток перегоняют при давлении 19,5 *мм* рт. ст. в атмосфере азота, причем весь $Cd(C_2H_5)_2$ перегоняется при 64,0° в чистом для анализа состоянии. Выход 90%.

Свойства. Бесцветное масло неприятного запаха. В заплавленных трубочках, наполненных азотом, устойчив без разложения. На воздухе выделяет сначала белое облако, а затем быстро окрашивающееся при энергичных вспышках коричневое облако. При взаимодействии с водой разлагается со своеобразным, продолжающимся в течение многих часов хрустением. Т. пл. −21°; т. кип. при 19,5 *мм* рт. ст. 64° (при 760 *мм* рт. ст. 164,7°). При 150° наступает разложение, при 180° оно сопровождается мгновенным выделением газов. $D^{21,7}$ 1,653.

Литература. Krause E., Ber. dtsch. chem. Ges., 50, 1813 (1918).

КАРБОНАТ КАДМИЯ

$CdCO_3$

I.
$$\underset{183,32}{CdCl_2} + \underset{96,09}{(NH_4)_2CO_3} + \underset{68,12}{4NH_3} =$$
$$= \underset{240,54}{[Cd(NH_3)_4]CO_3} + \underset{107,00}{2NH_4Cl}$$
$$\underset{240,54}{[Cd(NH_3)_4]CO_3} = \underset{172,42}{CdCO_3} + \underset{68,12}{4NH_3}$$

К раствору $CdCl_2$ сразу приливают раствор $(NH_4)_2CO_3$ и такое количество раствора аммиака, чтобы образующийся осадок снова перешел в раствор. Жидкость затем нагревают в открытом сосуде на водяной бане. $CdCO_3$ выделяется в виде блестящих кристалликов.

II.
$$\underset{183,32}{CdCl_2} + \underset{72,94}{2HCl} + \underset{54,06}{3H_2O} + \underset{120,14}{2CO(NH_2)_2} =$$
$$= \underset{172,42}{CdCO_3} + \underset{214,00}{4NH_4Cl} + \underset{44,01}{CO_2}$$

В трубку для нагревания при высоком давлении с толщиной стенок 3 *мм*, диаметром 25 *мм* и длиной около 50 *см* помещают раствор 0,01 моля $CdCl_2$ в 30 *мл* воды и 0,3 *мл* концентрированной соляной кислоты. В этот же раствор помещают содержащий 0,02 моля мочевины небольшой стеклянный стаканчик с длинным стержнем, упирающимся в дно трубки таким образом, чтобы сам стаканчик находился поверх жидкости. Трубку запаивают и нагревают в течение 18—24 час. при 200°. Выход почти количественный.

Свойства. Белый порошок или ромбоэдрические листочки, мало растворимые в воде, растворимые в кислотах. Давление разложения при 321° равно 77 *мм*

рт. ст., при 357° оно равно 760 *мм* рт. ст. *D* 4,258. Кристаллизуется по типу GO_1 (тип кальцита).

Литература. I. de Schulten A., Bull. soc. chim. France, (3) **19**, 34 (1898).

II. Biltz W., Z. anorg. Chem., **220**, 312 (1934).

АЦЕТАТ КАДМИЯ

$Cd(CH_3COO)_2$

$$\underset{308,51}{Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O} + \underset{102,08}{(CH_3CO)_2O} = \underset{230,49}{Cd(CH_3COO)_2} + \underset{126,04}{2HNO_3} + 3H_2O$$

5 *г* $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ нагревают с 25 *мл* уксусного ангидрида; после окончания энергичной реакции продолжают кипячение еще в течение 15 мин. с обратным холодильником. Тотчас же выделяются белые кристаллы, которые после охлаждения отсасывают, промывают небольшим количеством $(CH_3CO)_2O$ и эфира и высушивают в вакууме над KOH и H_2SO_4. Выход 3,6 *г* (97%).

Свойства. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 254—256°. *D* 2,341.

Литература. Späth E., Monatsch. Chem., **33**, 241 (1912).

ЦИАНИД КАДМИЯ

$Cd(CN)_2$

$$\underset{146,43}{Cd(OH)_2} + \underset{54,06}{2HCN} = \underset{164,45}{Cd(CN)_2} + \underset{36,04}{2H_2O}$$

$Cd(CN)_2$ получают в кристаллическом виде из раствора $Cd(OH)_2$ в водном растворе HCN при выпаривании. Кристаллы высушивают при 110°.

Свойства. Устойчивые на воздухе кристаллы, окрашивающиеся при нагревании на воздухе в коричневый цвет.

При 15° в 100 *мл* воды растворяется 1,7 *г*. Растворим в растворе KCN. *D* 2,226. Кристаллизуется по типу *C*3 (тип Cu_2O).

Литература. Biltz W., Z. anorg. Chem., **170**, 161 (1928).

ТЕТРАЦИАНОКАДМАТ КАЛИЯ

$K_2Cd(CN)_4$

$$\underset{164,45}{Cd(CN)_2} + \underset{130,24}{2KCN} = \underset{294,69}{K_2Cd(CN)_4}$$

$Cd(CN)_2$, который можно получить путем осаждения из раствора $CdSO_4$ действием KCN и последующего фильтрования, растворяют при встряхивании с раствором вычисленного количества KCN. Упаренный фильтрат доводят до кристаллизации. Кристаллы высушивают при 105°.

Синоним. Цианид кадмия-калия.

Свойства. Октаэдрические, сильно светопреломляющие, устойчивые на воздухе кристаллы. 33,3 *г* этих кристаллов растворяются в 100 *мл* холодной воды и 100 *г* растворяются в 100 *мл* кипящей воды. 1 *г* растворяется при 20° в 50 *г* 88%-ного (по объему) спирта. Т. пл. около 450°. *D* 1,846. Кристаллизуется по типу $H1_1$ (структура шпинели).

Литература. Biltz W., Z. anorg. Chem., **170**, 161 (1928).

РОДАНИД КАДМИЯ

$Cd(SCN)_2$

$$\underset{(\cdot {}^8/_3H_2O)}{CdSO_4} + \underset{253,55}{Ba(SCN)_2} = \underset{228,59}{Cd(SCN)_2} + \underset{233,43}{BaSO_4}$$
$$256,53$$

Кипящий раствор 12,68 *г* $Ba(SCN)_2$ обрабатывают по каплям раствором 12,83 *г* $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ в 100 *мл* воды таким образом, чтобы жидкость оставалась во время осаждения в состоянии кипения. После охлаждения продукту реакции дают осесть и после некоторого времени стояния его отфильтровывают. Прозрачный раствор упаривают до 80 *мл*, еще раз фильтруют и выпаривают на водяной бане досуха.

Необходимое для реакции количество $Ba(SCN)_2$ получают, растворяя 15,78 *г* $Ba(OH)_2 \times 8H_2O$ в 500 *мл* воды, и затем обрабатывают его раствором 7,62 *г* NH_4SCN в 100 *мл* воды согласно уравнению

$$\underset{315,54}{Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O} + \underset{152,26}{2NH_4SCN} = \underset{253,54}{Ba(SCN)_2} + \underset{34,06}{2NH_3} + \underset{180,20}{10H_2O}$$

Раствор нагревают до кипения и кипячение продолжают до тех пор, пока уже не будет выделяться NH_3.

Свойства. Бесцветные кристаллические корки, растворимые в воде, спирте и жидком аммиаке.

Литература. Grossmann H., Ber. dtsch. chem. Ges., **35**, 2666 (1902).

ДВУБРОМИСТАЯ РТУТЬ (БРОМИД РТУТИ)

$HgBr_2$

$$\underset{200,61}{Hg} + \underset{159,83}{2Br} = \underset{360,44}{HgBr_2}$$

10 частей ртути обливают 120 частями воды и при сильном помешивании приблизительно при 50° прибавляют по каплям 8 частей брома до тех пор, пока последний не перестанет обесцвечиваться. Затем смесь кипятят, фильтруют в горячем состоянии и ставят для кристаллизации в ледяную воду. После этого соль высуши-

вают при возможно более низкой температуре. Очистку производят путем осторожной двух- или трехкратной возгонки из фарфоровой чашки, нагретой на песчаной бане и покрытой чашкой Петри. При очень высоких требованиях, предъявляемых к чистоте препарата (например, при измерениях электропроводности), иногда приходится повторить возгонку еще несколько раз.

Свойства. Бесцветные, блестящие кристаллические листочки (полученные при возгонке и из воды), ромбические призмы и иглы (из спирта). При 25° в 100 *г* воды растворяется 0,62 *г* (при 100°—около 22 *г*); в 100 *г* этанола—30,0 *г* и в 100 *г* метанола—69,4 *г*. Давление пара при 200° 24,1 *мм* рт. ст; при 280° 334,2 *мм* рт. ст; возгоняется без разложения. Между т. пл. 238° и т. кип. 320,3°—светложелтая жидкость. Удельная электропроводность при 242° $1{,}45 \cdot 10^{-4}$ $ом^{-1}$. В расплавленной соли $HgBr_2$ растворяются многие неорганические и органические вещества, сообщающие расплавленной массе значительную электропроводность. Криоскопическая константа 36,7° на 1 моль в 1000 *г* $HgBr_2$ · D^{20} 5,73; $D^{242}_{ж}$ 5, 11. Кристаллизуется в ромбической слоистой решетке по типу C^{12}_{2v}.

Литература. Reinders W., Z. phys. Chem., (A) **32**, 514 (1900); Jander G., Brodersen K., Z. anorg. Chem., **261**, 264 (1950).

ТРИИОДОМЕРКУРАТ (II) КАЛИЯ

$KHgJ_3 \cdot H_2O$

$$KJ + HgJ_2 + H_2O = KHgJ_3 \cdot H_2O$$
$$166{,}01 \quad 454{,}43 \quad 18{,}02 \quad 638{,}46$$

41 *г* KJ и 59 *г* HgJ_2 растворяют в 14 *мл* (!) горячей воды. Лучше всего стакан точно тарировать на весах, чтобы иметь возможность учесть испаряющуюся воду. Из охлажденной жидкости соль кристаллизуется в виде желтых игл. Эта методика основана на изучении системы из трех компонентов HgJ_2—KJ—H_2O, в которой в виде твердого вещества имеется только $KHgJ_3 \cdot H_2O$. Выход 9 *г*.

Соль K_2HgJ_4 (без кристаллизационной воды) можно получить из ацетона, содержащего точно 2% воды при температурах, находящихся между 34 и 56°.

Применение. Раствор этой соли с прибавлением KJ образует жидкость Туле (см. стр. 74). Кроме того, эта соль применяется в качестве реактива при открытии алкалоидов. Щелочный раствор K_2HgJ_4 представляет собой реактив Несслера.

Свойства. Светложелтые кристаллические иглы. В вакуум-эксикаторе над H_2SO_4 окрашиваются в оранжево-красный цвет (обратимое выделение воды). В воде разлагается с выделением HgJ_2. Растворим в растворе KJ. При нагревании отгоняется HgJ_2.

Литература. Pernot M., C. R., **182**, 1154 (1926); **185**, 950 (1927); Ann. chim., (10) **15**, 5 (1931).

ТЕТРАИОДОМЕРКУРАТ (II) МЕДИ (I)

Cu_2HgJ_4

$$2CuSO_4 + K_2HgJ_4 + SO_2 + 2H_2O =$$
$$(\cdot 5H_2O)$$
$$499{,}42 \quad 786{,}45 \quad 64{,}07 \quad 36{,}04$$
$$= Cu_2HgJ_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$
$$835{,}33 \quad 174{,}26 \quad 196{,}18$$

4,5 *г* HgJ_2 с 3,3 *г* KJ растворяют в 25 *мл* воды. Профильтрованный раствор обрабатывают раствором 5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 15 *мл* воды и в смесь пропускают SO_2. При этом выпадает светлокрасный осадок, который отсасывают, промывают водой и высушивают при 100°. Препарат можно перекристаллизовать из горячей соляной кислоты.

Свойства. Красный кристаллический порошок или небольшие кристаллы в виде табличек. *D* 6,094. Кристаллизуется по типу $E3_1$ (тип Ag_2HgJ_4, β-модификация). При нагревании до 70° происходит изменение окраски в шоколадно-коричневый цвет при одновременном энантиотропном переходе в структуру кубической системы типа *B*3 (тип обманки) и со статистическим распределением катионов (α-модификация).

Литература. Caventou, Willm, Bull. soc. chim. France, (2) **13**, 194 (1870); Ketelaar J. A. A., Z. Kristallogr., **80**, 190 (1931).

ТЕТРАИОДОМЕРКУРАТ (II) СЕРЕБРА (I)

Ag_2HgJ_4

I. $$2AgNO_3 + K_2HgJ_4 = Ag_2HgJ_4 + 2KNO_3$$
$$339{,}78 \quad 786{,}45 \quad 924{,}01 \quad 202{,}22$$

Профильтрованный раствор 4,5 *г* HgJ_2 и 3,3 *г* KJ в 25 *мл* воды обрабатывают по каплям при помешивании раствором 3,4 *г* $AgNO_3$ в 25 *мл* воды. Выпадает золотисто-желтый осадок, который отсасывают, промывают водой и высушивают при 100°.

II. $$2AgCl + K_2HgJ_4 = Ag_2HgJ_4 + 2KCl$$
$$286{,}68 \quad 786{,}45 \quad 924{,}01 \quad 149{,}12$$

Свежеосажденное влажное AgCl при помешивании вносят в количестве, несколько меньшем по сравнению с теоретически требующимся, в раствор K_2HgJ_4; через несколько минут реакция заканчивается.

III. $$2AgJ + HgJ_2 = Ag_2HgJ_4$$
$$469{,}58 \quad 454{,}43 \quad 924{,}01$$

Эквивалентные количества AgJ и HgJ_2 растирают в небольшом количестве спирта до тех пор, пока красная окраска смеси не перейдет в чисто желтую. По другому методу нагревают смесь обоих компонентов в запаянной трубке до 360°.

Свойства. Золотисто-желтый порошок. HgJ_2 экстрагируется спиртом. При нагревании выше 158° препарат распадается на компоненты. *D* 5,997. Кристаллизуется в квадратной системе по типу $E3_1$ (тип Ag_2HgJ_4, β-модификация). При нагревании до 50° окрашивается в красный цвет, причем одновременно происходит энантиотропное изменение структуры, переходящей в кубическую по типу *B*3 (тип обманки) со статистическим распределением катионов (α-модификация).

Литература. I. Meusel E., Ber. dtsch. chem. Ges., **3**, 123 (1870).

II. Wegelius H., Kilpi S., Z. anorg. Chem., **61**, 415 (1909).

III. Tammann G., Veszi G., ibid., **168**, 46 (1927); Steger A., Z. phys. Chem., **43**, 595 (1903).

СЕРНИСТАЯ РТУТЬ (СУЛЬФИД РТУТИ)

HgS

ЧЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ

$$\underset{271,52}{HgCl_2} + \underset{22,4\ л}{H_2S} = \underset{232,68}{HgS} + \underset{72,94}{2HCl}$$

В раствор соли двухвалентной ртути в 1—2 н. соляной кислоте, не содержащей окислителей, пропускают H_2S. Выпадающие в виде промежуточного соединения белые или коричневые осадки вступают в дальнейшее взаимодействие с H_2S с образованием осадка HgS черного цвета, например

$$Hg_3S_2Cl_2 + H_2S = 3HgS + 2HCl$$

Синоним. Ртутная чернь.

КРАСНАЯ МОДИФИКАЦИЯ

$$\underset{318,69}{Hg(CH_3COO)_2} + \underset{22,4\ л}{H_2S} = \underset{232,68}{HgS} + \underset{120,10}{2CH_3COOH}$$

35 *г* $Hg(CH_3COO)_2$ и 25 *г* NH_4SCN растворяют в 100 *мл* горячей ледяной уксусной кислоты. В горячий раствор пропускают равномерный ток H_2S до полного осаждения. Затем уксусную кислоту медленно испаряют (Осторожно! HCN!); при этом черный осадок становится красным. Ледяная уксусная кислота должна присутствовать в растворе до полного перехода HgS в красную форму. Следует избегать перегревания. В этой последней стадии реакции пасту непрерывно перемешивают. При несоблюдении этой меры предосторожности получается матово-красный или коричневый продукт. После окончательного удаления кислоты и охлаждения препарата смесь отфильтровывают, прибавив к ней 200 *мл* воды на воронке Бюхнера. Осадок затем промывают и высушивают между толстыми слоями фильтровальной бумаги. Выход 25 *г*.

При применении вместо ацетата сулемы требуется более значительное количество ледяной уксусной кислоты и кипячение должно быть более продолжительным. Конечная окраска, однако, в этом случае никогда не бывает такой красивой, как в том случае, когда препарат изготовлен из ацетата.

Другие методы получения. 20 *мл* концентрированного раствора $HgCl_2$ приливают к 12 *мл* водного раствора аммиака (1 : 2). Полученный осадок обрабатывают немного более значительным количеством концентрированного раствора $Na_2S_2O_3$, чем это было бы необходимо для полного растворения. Раствор нагревают в чашке и выпаривают до консистенции каши, осадок отфильтровывают и промывают горячей водой.

Сухим путем можно получить киноварь возгонкой черного сульфида ртути. Возогнанный продукт перемалывают под водой, отмывают путем кипячения с раствором K_2CO_3 от избытка серы, промывают и высушивают при 70°.

Синонимы. Киноварь, вермильон, китайская красная, циннабарит.

Свойства. Черная модификация: бархатно-черный аморфный порошок (тетраэдрические кристаллики); растворим в царской водке и в концентрированных растворах сульфидов щелочных металлов с образованием тиосолей; неустойчив. *D* 7,69 (рентгенографически); минеральный метациннабарит кристаллизуется по типу *B*3 (тип обманки).

Красная модификация: яркокрасный порошок, на воздухе постепенно темнеет; растворим в царской водке; в концентрированных растворах сульфидов щелочных металлов растворяется хуже, чем неустойчивая модификация. Возгоняется при 580°. *D* 8,09; твердость 2—2,5; кристаллизуется с образованием гексагональной деформированной решетки NaCl по типу *B*9 (тип циннабарита).

Литература. Inorganic Syntheses, vol. I p. 19, New-York, 1939; Hausamann, Ber. dtsch. chem., Ges. **7**, 1747 (1874).

СЕЛЕНИД РТУТИ

HgSe

I. $$\underset{271,52}{HgCl_2} + \underset{80,98}{H_2Se} = \underset{279,57}{HgSe} + \underset{72,94}{2HCl}$$

В водный насыщенный раствор H_2Se приливают при помешивании по каплям разбавленный раствор $HgCl_2$ так, чтобы $HgCl_2$ не оставалась в избытке. Необходимо тщательно защищать раствор от соприкосновения с воздухом. При действии концентрированного раствора $HgCl_2$ выпадает желтый осадок $HgCl_2 \cdot 2HgSe$.

II. $$\underset{271,52}{HgCl_2} + \underset{98,04}{2NaCN} + \underset{280,40}{8NH_4OH} + \underset{110,96}{SeO_2} + \underset{192,21}{3SO_2} =$$
$$= \underset{279,57}{HgSe} + \underset{116,92}{2NaCl} + \underset{88,12}{2NH_4CN} + \underset{396,45}{3(NH_4)_2SO_4} + \underset{72,08}{4H_2O}$$

$HgCl_2$ вносят в эквивалентное количество раствора NaCN, который сильно подщелачивают концентрированным раствором аммиака и обрабатывают эквивалентным количеством

SeO_2. Смесь фильтруют и пропускают через фильтрат SO_2. Жидкость должна иметь щелочную реакцию, в противном случае выпадает красный осадок селена. Конец нейтрализации можно заметить по уменьшающемуся поглощению SO_2. Черный HgSe отсасывают, промывают аммиачным раствором NaCN и в заключение водой и высушивают в эксикаторе над P_2O_5.

III. $$\underset{200,61}{Hg} + \underset{78,96}{Se} = \underset{279,57}{HgSe}$$

Эквивалентные количества ртути и селена нагревают в запаянной трубке до 550—600°. HgSe можно очистить возгонкой при 600—650° в токе самого чистого азота.

Свойства. Черно-серые, а после возгонки фиолетово-черные кристаллы правильной системы с металлическим блеском; в атмосфере азота и двуокиси углерода в вакууме приблизительно при 600° возгоняются без разложения. Растворимы в NH_4HSe с образованием раствора красного цвета. *D* 8,266. Твердость (тиманнита) 2,5. Кристаллизуется по типу *B*3 (тип обманки).

Литература. I. Moser L., Atynski K., Monatsch. Chem., 45, 235 (1925).

II. Hahn H., Störger G., неопубликованная работа.

III. Pellini G., Sacerdoti R., Gazz. chim. ital., 40, II, 42 (1910); C. L., 1910, II, 1741.

АМИДОХЛОРИД РТУТИ

$HgNH_2Cl$

$$\underset{271,52}{HgCl_2} + \underset{34,06}{2NH_3} = \underset{252,10}{HgNH_2Cl} + \underset{53,50}{NH_4Cl}$$

К раствору 20 *г* $HgCl_2$ в 400 *мл* воды добавляют 31 *мл* 6 н. 10%-ного раствора аммиака. После оседания продукта реакции его отсасывают и промывают 180 *мл* холодной воды. Указанный объем промывной воды должен соблюдаться точно, так как он оказывает влияние на состав препарата; при использовании более значительных объемов воды препарат становится желтым в связи с частичным образованием OHg_2NH_2Cl. Охраняя от действия света, препарат высушивают при 30°. Когда считают, что препарат уже сух, его растирают и снова высушивают при 30°. Выход 18,5 *г*.

Синонимы. Неплавкий белый преципитат.

Свойства. Белый порошок, чувствительный к свету, нерастворим в воде. Вода и спирт разлагают его. В разбавленной CH_3COOH он полностью растворим. При нагревании улетучивается без плавления и при этом разлагается. *D* 5,38.

Литература. Mannerheim E., Pharmazeutische Chemie, IV, Übungspräparate, Sammlung Göschen 682, S. 63 (1921); Sen J., Z. anorg. Chem., **33**, 197 (1903).

ХЛОРИСТАЯ ДИАММИНРТУТЬ [ДИАММИНХЛОРИД РТУТИ (II)]

$HgCl \cdot 2NH_3$

I. $$\underset{271,52}{HgCl_2} + \underset{34,06}{2NH_3} = \underset{305,58}{HgCl_2 \cdot 2NH_3}$$

5 *г* $HgCl_2$ и 3 *г* NH_4Cl растворяют в 100 *мл* воды и обрабатывают 20 *мл* 4,5 н. (8%-ного) раствора аммиака. Раствору дают постоять в течение 6 дней при комнатной температуре при частом встряхивании. Выпадающий осадок состоит из небольших бесцветных кристаллов. Его промывают спиртом и высушивают в темноте над KOH.

II. В отсутствие воды получают $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ теоретического состава путем присоединения NH_3 к $HgCl_2$ при комнатной температуре в тензиэвдиометре (см. гл. I, стр. 77) в течение $1^1/_2$ суток. Кроме того, существуют еще аммиакаты состава $HgCl_2 \cdot 8NH_3$ и $HgCl_2 \cdot 9^1/_2\ NH_3$.

Синоним. Плавкий белый преципитат.

Свойства. Мелкокристаллический белый порошок, состоящий из ромбических додекаэдров, устойчивый по отношению к действию воздуха. Разлагается водой. Растворим в CH_3COOH. При содержании в растворе более 1,7 *г* NH_4Cl на 100 *мл* воды устойчив в осажденном состоянии. При нагревании плавится без разложения. В газообразном аммиаке при атмосферном давлении препарат плавится между 247° и 253°. *D* 3,77. Кристаллизуется в правильной системе со статистическим распределением атомов ртути.

Литература. Strömholm D., Z. anorg. Chem., **57**, 86 (1908).

II. Biltz W., Mau C., Z. anorg. allg. Chem., **148**, 170 (1925).

ОСНОВАНИЕ МИЛЛОНА

$[(HOHg)_2NH_2]OH$

$$\underset{433,22}{2HgO} + \underset{35,05}{NH_4OH} = \underset{468,28}{[(HOHg)_2NH_2]OH}$$

В раствор аммиака, не содержащий карбонатов, полученный путем перегонки смеси 150 *г* концентрированного раствора аммиака с 20 *г* CaO в приемник, содержащий 100 *мл* воды, вносят влажную HgO и дают смеси постоять в темноте при частом встряхивании в течение 1—2 суток. Осадок отсасывают, промывают водой, спиртом и эфиром и высушивают при комнатной температуре в темноте.

Необходимое количество HgO получают, обрабатывая раствор 25 *г* $HgCl_2$ в 200 *мл* воды при 70° раствором 7,5 *г* NaOH в 20 *мл* воды и очищая

осадок путем многократного декантирования, отсасывания и промывания.

Синоним. Гидроокись аммоний-дигидроксортути (II).

Свойства. Желтый, микрокристаллический светочувствительный порошок. Нерастворим в спирте и эфире. При хранении, а также при растирании в ступке основание Миллона разлагается с отщеплением аммиака. При обработке кислотами в результате гетерогенной реакции образуются соответствующие соли. При нагревании основание изменяет свою окраску с выделением воды и с образованием $[OHg_2NH_2]OH$ и наконец разлагается со взрывом. *D* 4,08.

Литература. Hofmann K. A., Marburg E.C., Liebigs Ann., **305**, 204 (1899); Biltz H., Biltz W., Übungsbeispiele aus der unorgan. Experimentalchemie, Leipzig, 1920.

ФОСФИД РТУТИ

Hg_3P_2

$$P_2J_4 + 5Hg = Hg_3P_2 + 2HgJ_2$$
$$569{,}59 \quad 1003{,}05 \quad 663{,}78 \quad 908{,}86$$

20 *г* P_2J_4 и 35 *г* ртути нагревают в течение 10 час. до 280—300° в запаянной трубке для нагревания веществ при высоком давлении. Продукт реакции (спекшуюся коричневую массу) растирают, отмывают от HgJ_2 путем многократного кипячения с разбавленной азотной кислотой или путем отмывания раствором иода в растворе иодистого калия, промывают еще водой и высушивают в эксикаторе. После высушивания металлическую ртуть, присутствующую еще в виде примеси, соединяют путем встряхивания в более крупные капельки и отделяют механически.

II. В виде аморфного коричнево-черного порошка Hg_3P_2 получают путем осаждения из раствора $HgCl_2$ действием PH_3.

Свойства. Кристаллы, коричневые в отраженном свете и красные в проходящем свете. На свету эти кристаллы постепенно темнеют. Разлагаются при нагревании с воспламенением. Кристаллизуется в виде ромбоэдров.

Литература. I. Granger A., C. R., **115**, 230 (1892); Partheil A., van Heeren A., Arch. Pharm., **238**, 28 (1900).

II. Moser L., Bruckl A., Z. anorg. Chem., **121**, 73 (1922).

АРСЕНИД РТУТИ

Hg_3As_2

I. $$3HgCl_2 + 2AsH_3 = Hg_3As_2 + 6HCl$$
$$814{,}56 \quad 155{,}86 \quad 751{,}65 \quad 218{,}82$$

2,71 *г* $HgCl_2$ растворяют в 250 *мл* абсолютного спирта. В раствор пропускают AsH_3 до полного окончания реакции. Жидкость сначала окрашивается в желтый цвет, затем выделяется желтый осадок, который далее приобретает коричневый цвет и наконец становится черным. По окончании реакции осадок Hg_3As_2 быстро выпадает на дно в виде черного порошка. После промывания спиртом его высушивают в вакууме. Выход 2,55 *г*.

Другие методы получения. Арсенид ртути может быть получен в результате взаимодействия $HgCl_2, H_3AsO_3$ и H_3PO_2 в водном растворе.

Свойства. Черный аморфный порошок. В высушенном состоянии способен к самовоспламенению.

Литература. I. Partheil A., Amort E., Ber. dtsch. chem. Ges., **31**, 594 (1898); Arch. Pharm., **237**, 126 (1899).

II. Dumesnil M. E., C. R., **152**, 868 (1911).

ДИМЕТИЛРТУТЬ

$Hg(CH_3)_2$

I. $$2CH_3J + 2Na(nHg) = Hg(CH_3)_2 + 2NaJ + 2nHg$$
$$283{,}88 \quad 46{,}00 \quad 230{,}67 \quad 299{,}82$$

Смесь из 100 *г* CH_3J и 10 *г* уксуснометилового эфира (CH_3COOCH_3 в качестве катализатора) в безукоризненно действующем вытяжном шкафу обрабатывают 10 *кг* 0,2%-ной натриевой амальгамы (740 *мл* ртути) в круглодонной колбе из иенского стекла, хорошо закрепленной и снабженной исправно действующим обратным холодильником. Колбу попеременно то встряхивают, то охлаждают холодной водой, но не льдом (в противном случае реакция очень сильно замедляется). Когда несколько капель жидкости при кипячении с азотной кислотой уже не будут выделять иода, реакцию можно считать законченной. Когда реакционная смесь вследствие выделения образовавшейся NaJ сделается тестообразной и вследствие этого будет затруднено ее тесное соприкосновение с амальгамой, целесообразно отогнать из продукта реакции на водяной бане присутствующий еще в нем CH_3J, а ледяную уксусную кислоту привести во взаимодействие со свежей амальгамой в другой колбе. По окончании реакции весь продукт объединяют и удаляют бо́льшую часть уксусного эфира перегонкой. После этого прибавляют соды и перегоняют смесь на масляной бане, температура которой не должна превышать 110°. Нижний слой дестиллята встряхивают для очистки от следов уксусного эфира с концентрированным раствором едкого кали, промывают водой, высушивают и фракционируют. Во избежание взрывов при запаивании вещества в ампулы последние предварительно наполняют азотом или двуокисью углерода. В связи с нежелательными последствиями по-

ломки ампул их следует сохранять лучше всего завернутыми в вату в широкогорлых банках, хорошо закрытых пробками.

II. Надежно чистый препарат $(CH_3)_2Hg$ можно получить в соответствии с уравнением

$$2CH_3MgBr + HgBr_2 = (CH_3)_2Hg + 2MgBr_2$$

Применение. Для синтеза других металлоорганических соединений с метильными группами.

Свойства. Бесцветная, лишь слегка смачивающая стекло жидкость со слабым своеобразным запахом. Легко растворима в спирте и эфире. Устойчива по отношению к действию воздуха и воды (в противоположность цинкалкилам). Устойчива в течение неограниченно долгого времени (в противоположность всем прочим алкилам ртути); устойчива к действию оснований, взаимодействует с кислотами с образованием метана. По отношению к органическим галоидным соединениям (в противоположность цинкалкилам и магнийалкилам) индифферентна. С $HgCl_2$ взаимодействует при нагревании с образованием CH_3HgCl. Т. кип. 92° при 760 *мм* рт. ст. D 3,0824 (20°).

Хотя масса диметилртути, соответствующая смертельной дозе, значительно выше, чем, например, масса, соответствующая смертельной дозе химических боевых средств, однако ее очень значительная летучесть требует при работе с ней величайшей осторожности. Опасность отравления возникает в особенности при высыпании препарата на пористые поверхности предметов лабораторного оборудования, например на поверхность лабораторного стола или деревянного пола.

Литература. I. Krause E., v. Grosse A., Chemie der metallorg. Verb., Berlin, 1937; Frankland E., Dupp a, Liebigs Ann., **130**, 105 (1864); Jones L. W., J. Am. Chem., Soc., **40**, 1271 (1918).

II. Krause E., Ber. dtsch. chem. Ges., **59**, 936 (1926).

КАРБОНАТ РТУТИ (I)

Hg_2CO_3

$$Hg_2(NO_3)_2 + NaHCO_3 = Hg_2CO_3 + NaNO_3 + HNO_3$$

$(\cdot 2H_2O)$				
561,28	84,02	461,23	85,01	63,02

Hg_2CO_3 получают осаждением избытка охлажденного раствора $NaHCO_3$ действием приливаемого в один прием раствора $Hg_2(NO_3)_2$. Осадок необходимо охранять от действия света. После тщательного промывания водой, содержащей двуокись углерода, осадок высушивают в эксикаторе над H_2SO_4. Полученный таким путем препарат содержит 90% угольного ангидрида по сравнению с теоретическим его количеством.

Свойства. Светложелтый порошок, на воздухе очень быстро чернеющий. Легко разлагается при нагревании с образованием HgO, ртути и двуокиси углерода.

Литература. Bružs B., Z. phys. Chem., (B) **3**, 427 (1929).

АЦЕТАТ РТУТИ (I)

$Hg_2(CH_3COO)_2$

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOOCCH_3 =$$

$(\cdot 2H_2O)$		
561,28	164,08	
	$= Hg_2(CH_3COO)_2 + 2NaNO_3$	
	519,30	170,02

20 *г* $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 120 *мл* воды и прибавляют 3,5 *мл* 25%-ной HNO_3 и раствора 15 *г* ацетата натрия в 50 *мл* воды. Образовавшийся осадок промывают холодной водой и высушивают в эксикаторе над $CaCl_2$. Выход 13 *г*.

Свойства. Белые светочувствительные кристаллические чешуйки (с серым оттенком). В 100 *мл* воды растворяется при 15° 0,75 *г*. Раствор при кипячении, равно как и на свету, диспропорционируется с образованием ртути и ацетата ртути (II); последнее соединение подвергается гидролизу с образованием нерастворимой желтой основной соли. Легко растворим в разбавленной уксусной кислоте. В спирте и эфире нерастворим. При нагревании разлагается, выделяя черные хлопья.

Литература. Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chemie, II Aufl., IV, 679.

АЦЕТАТ РТУТИ (II)

$Hg(CH_3COO)_2$

$$HgO + 2CH_3COOH = Hg(CH_3COO)_2 + H_2O$$

216,61	120,10	318,69	18,02

20 *г* желтой HgO растворяют в 30 *мл* 50%-ной CH_3COOH на водяной бане. Раствор фильтруют на воронке для горячего фильтрования и фильтрат охлаждают, опуская содержащий его сосуд в воду со льдом. Кристаллы отсасывают и промывают ледяной уксусной кислотой. Их перекристаллизовывают из горячего уксусного эфира или из горячей воды, слабоподкисленной CH_3COOH. Соль высушивают в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$.

Применение. Ацетат ртути (II) применяют в качестве меркурирующего и окислительного реактива, а также для поглощения этилена.

Свойства. Кристаллические светочувствительные листочки с перламутровым блеском; при хранении приобретают желтоватый оттенок и начинают пахнуть уксусной кислотой (образование основной соли). При 0° в 100 *мл* воды растворяется 25 *г* ацетата ртути (II), при 19°—36,4 *г* (а при 100°—около 100 *г* с частичным разложением). В 0,2 н. водном растворе $Hg(CH_3COO)_2$ оказывается на 20% расщепленным гидролитически; при разбавлении или нагревании выделяется желтая основная соль. Растворим в уксусном эфире.

D^{23} 3,286. Т. пл. 178—180°; выше этой температуры разлагается.

Литература. Gmelin—Kraut, Hdb. anorg. Chem., VII Aufl., B. 2, S. 826, Heildeberg, 1914 (видоизмененная методика).

ЦИАНИСТАЯ РТУТЬ [ЦИАНИД РТУТИ (II)]

$Hg(CN)_2$

I. $$HgO + 2HCN = Hg(CN)_2 + H_2O$$
216,61 54,06 252,65 18,02

$Hg(CN)_2$ получают в кристаллическом виде путем упаривания раствора HgO в водном растворе HCN. После перекристаллизации соль высушивают при 50°, перетирают и еще раз высушивают.

II. $$9HgO + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 9H_2O =$$
194,95 85,93 16,22
$$= 9Hg(CN)_2 + 4Fe(OH)_3 + 3Fe(OH)_2$$
227,39 42,75 26,96
(Числа уменьшены в 10 раз)

1 часть HgO выдерживают в течение нескольких часов на водяной бане с 1 частью берлинской лазури и 10 частями воды. Из упаренного фильтрата выделяются кристаллы.

Свойства. Бесцветные столбчатые кристаллы тетрагональной системы, распадающиеся при 320° с выделением ртути и $(CN)_2$. В 100 *мл* воды при 0° растворяются 8 *г*, а при 100°—33 *г*. В 100 *г* спирта при 19,5° растворяются 10,1 *г*, а в 100 *г* CH_3OH—44,1 *г*. *D* 3,996. Кристаллизуется по типу $F1_1$ (тип $Hg(CN)_2$).

Литература. I. Biltz W., Z. anorg. Chem., **170**, 161 (1928).
II. Gmelin—Kraut, Hdb. anorg. Chem., VII. Aufl., B. 2, 832, Heidelberg 1914.

ТЕТРАЦИАНОМЕРКУРАТ (II) КАЛИЯ

$K_2Hg(CN)_4$

$$Hg(CN)_2 + 2KCN = K_2Hg(CN)_4$$
252,65 130,24 382,89

Раствор эквивалентных количеств $Hg(CN)_2$ и KCN упаривают до кристаллизации. После перекристаллизации препарат высушивают при 80°.

Свойства. Бесцветные октаэдрические кристаллы. 1 *г* растворяется при 20° в 35 *г* 88%-ного (по объему) спирта. *D* 2,420. Кристаллизуется по типу $H1_1$ (структура шпинели).

Литература. Biltz W., Z. anorg. Chem., **170**, 161 (1928).

РОДАНИСТАЯ ЗАКИСНАЯ РТУТЬ [РОДАНИД РТУТИ (I)]

$Hg_2(SCN)_2$

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KSCN = Hg_2(SCN)_2 + 2KNO_3$$
$(\cdot 2H_2O)$
561,28 194,38 517,40 202,22

Слабо подкисленный раствор $Hg(NO_3)_2$, освобожденный при помощи металлической ртути от присутствия ионов двухвалентной ртути, обрабатывают меньшим (около 75%) по сравнению с эквивалентным количеством раствора KSCN. Сначала выпадает темносерая соль, которая под жидкостью при частом взбалтывании становится в течение нескольких дней чисто белой. Ее промывают несколько раз кипящей водой.

Свойства. Бесцветный светочувствительный порошок. Нерастворим в воде. Растворим в растворе KSCN с выделением ртути. При нагревании разлагается с выделением пенистой массы. *D* 5,318.

Литература. Huttner K., Knappe S., Z. anorg. Chem., **190**, 27 (1930).

РОДАНИСТАЯ ОКИСНАЯ РТУТЬ [РОДАНИД РТУТИ (II)]

$Hg(SCN)_2$

$$Hg(NO_3)_2 + 2KSCN = Hg(SCN)_2 + 2KNO_3$$
$(\cdot H_2O)$
342,65 194,38 316,79 202,22

Подкисленный несколькими каплями HNO_3 раствор $Hg(NO_3)_2$ обрабатывают эквивалентным количеством раствора KSCN. Образующийся кристаллический осадок отсасывают и промывают водой. Препарат может быть перекристаллизован из горячей воды или из спирта. Выход 80%.

Свойства. Бесцветные лучистые иглы или листочки с перламутровым блеском. В 100 *мл* воды растворяется при 25° 0,069 *г*. Легче растворим в спирте и в кипящей H_2O, равно как и в растворе KSCN; мало растворим в эфире. При нагревании до 165° происходит разложение, сопровождающееся вспучиванием.

Литература. Peters W., Z. anorg. Chem., **77**, 157 (1912).

ТЕТРАРОДАНОМЕРКУРАТ (II) КАЛИЯ

$K_2Hg(SCN)_4$

$$Hg(SCN)_2 + 2KSCN = K_2Hg(SCN)_4$$
316,79 194,38 511,17

31,7 *г* $Hg(SCN)_2$ растворяют в кипящем растворе 20 *г* KSCN в 100 *мл* воды. Выделяющийся при охлаждении сульфид HgS отфильтровывают. Фильтрат упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. Охлажденный раствор затвердевает после этого в белую лучистую кристаллическую массу. Ее отсасывают и высушивают над P_2O_5.

Свойства. Ослепительно белые кристаллические иглы. Легко растворимы в холодной воде; растворимы в спирте. Нерастворимы в абсолютном эфире.

Литература. Rosenheim A., Cohn R., Z. anorg. Chem., 27, 285 (1901).

ТЕТРАРОДАНОМЕРКУРАТ (II) ЦИНКА

$ZnHg(SCN)_4$

$$\underset{469,05}{(NH_4)_2Hg(SCN)_4} + \underset{136,29}{ZnCl_2} = \underset{498,35}{ZnHg(SCN)_4} + \underset{107,00}{2NH_4Cl}$$

Для получения этого препарата растворяют цинк в соляной кислоте, выпаривают раствор досуха и растворяют остаток в воде. Раствор $ZnCl_2$ при кипячении обрабатывают 10%-ным раствором $(NH_4)_2\,Hg(SCN)_4$ с добавлением небольшого избытка последней соли, после чего раствор медленно охлаждают. При более медленном охлаждении насыщенного водного раствора получают кристаллы теоретического состава длиной до 1 *мм*.

Осаждающий реактив получают, растворяя при небольшом нагревании в соответствии с уравнением

$$\underset{316,79}{Hg(SCN)_2} + \underset{152,26}{2NH_4SCN} = \underset{469,05}{(NH_4)_2Hg(SCN)_4}$$

эквивалентные количества компонентов в небольшом количестве воды и упаривая раствор на водяной бане и в вакуум-эксикаторе до кристаллизации.

Аналогичным путем могут быть получены и бесцветная соль кадмия, синяя соль кобальта, сине-серая соль никеля и темнозеленая ромбическая соль меди.

Свойства. Бледнорозовые кристаллы тетрагональной системы. В холодной воде почти нерастворим. При 100° в 100 *мл* воды растворяется 0,1 *г*. Легко растворим в соляной кислоте. Свежеосажденные кристаллы растворяются в растворе KSCN.

Литература. Straumanis M., Ence E., Z. anorg. Chem., 228, 334 (1936).

ПЕНТАНИТРИТОМОНОАКВОМЕРКУРАТ (II) КАЛИЯ

$K_3[Hg(NO_2)_5 \cdot H_2O]$

I.
$$\underset{425,55}{5KNO_2} + \underset{288,63}{(COO)_2Hg} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{565,98}{K_3[Hg(NO_2)_5 \cdot H_2O]} + \underset{166,22}{(COOK)_2}$$

28,8 *г* оксалата ртути (полученного из 28 *г* $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ и 12,6 *г* двухводной щавелевой кислоты) растворяют в растворе 42,5 *г* KNO_2 в 55 *мл* воды. При этом раствор сильно разогревается. Из желтой жидкости при стоянии выделяются крупные прозрачные желтые кристаллы.

II.
$$\underset{425,55}{5KNO_2} + \underset{216,61}{HgO} + \underset{120,10}{2CH_3COOH} = \underset{565,98}{K_3[Hg(NO_2)_5H_2O]} + \underset{196,28}{2CH_3COOK}$$

В полулитровой колбе растворяют при частом встряхивании 43 *г* желтой HgO и 85 *г* KNO_2 в 240 *г* 10%-ной уксусной кислоты приблизительно в течение 1 часа. Профильтрованный раствор упаривают на водяной бане до кристаллизации. Выделению кристаллов очень сильно способствует добавление небольшого количества спирта. Кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из небольшого количества воды, к которой добавлено несколько капель раствора KNO_2.

При менее значительных количествах KNO_2 выделяются более легко разлагающиеся соли $KHg(NO_2)_3$, соответственно, $K_2Hg(NO_2)_4$.

Свойства. Желтые ромбические кристаллы. Растворяются в воде без разложения. Т. пл. ~125°; выше этой температуры происходит разложение.

Литература. I. Kohlschütter V., Ber. dtsch. chem. Ges., 35, 489 (1902).

II. Biltz H., Biltz W., Übungsbeispiele aus der unorgan. Chemie, Leipzig, 1920; Rosenheim A., Oppenheim K., Z. anorg. Chem., 28, 173 (1901).

СКАНДИЙ, ИТТРИЙ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Г. БОММЕР

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ СКАНДИЯ

1. ПУТЕМ ЭФИРНОЙ ВЫТЯЖКИ РОДАНИДА

Обработка небольших количеств. При отсутствии титана, циркония и гафния поступают следующим образом. Около 1 *г* смеси окислов, из которой должен быть выделен скандий, растворяют в разбавленной HCl, выпаривают раствор на водяной бане до состояния влажной кристаллической кашеобразной массы*, растворяют эту массу в 60 *мл* 0,5 н. раствора HCl; в полученный раствор добавляют 53 *г* NH_4SCN (окончательный объем составит около 100 *мл*) и экстрагируют при встряхивании полученный раствор 100 *мл* этилового эфира. При пользовании делительной воронкой часто бывает затруднительно отделить эфир без примеси капель воды в особенности потому, что в ходах крана иногда оседает немного твердых продуктов разложения HSCN. Поэтому можно применить колбу с притертой пробкой, изображенную на рис. 244, и отсасывать при помощи трубки *5* эфирный слой *1* через сифон *2* в приемник *3* при небольшом понижении давления. Особенно полезным это устройство является в тех случаях, когда остаточный водный слой *4* должен быть еще раз подвергнут экстрагированию эфиром. Отделенный эфирный слой выпаривают с добавлением 5—10 *мл* разбавленной соляной кислоты, сухой остаток обрабатывают на водяной бане по каплям концентрированной азотной кислотой (осторожно! бурная реакция!) и затем кипятят с небольшим количеством азотной кислоты до тех пор, пока не будут разрушены оранжево-желтые продукты разложения роданистого водорода. После этого раствор разбавляют водой и чистый скандий осаждают разбавленным раствором аммиака. Таким путем отделяются магний, кальций, иттрий, лантаниды, торий, марганец практически полностью, а титан, цирконий, гафний и железо (II)—в значительной степени. Бериллий, алюминий, индий, молибден, рений, железо (III) и кобальт содержатся в скандии в виде примеси в бóльших или меньших количествах.

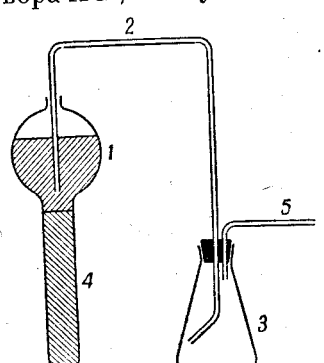


Рис. 244. Экстрагирование эфиром роданида скандия.
1—эфирный слой; *2*—сифон; *3*—приемник; *4*—водный слой; *5*—трубка для отсасывания.

Получение более значительных количеств. 60 *г* сырого окисла растворяют в соляной кислоте и осторожно выпаривают на водяной бане до тех пор, пока кристаллическая масса не будет высушена до пылевидного состояния. Если масса приобретет консистенцию сиропа и не будет кристаллизоваться, то выпаривание прерывают, растворяют продукт в 400—500 *мл* воды, осторожно обрабатывают разбавленным раствором аммиака до перехода окраски тропеолина 00 в желтую, разбавляют после прибавления 30 *мл* 2 н. HCl водой до 600 *мл* и продолжают работу, как было указано выше. Остаток растворяют в 600 *мл* 0,1 н. HCl. В присутствии титана или значительных количеств циркония и гафния

* Препараты скандия, содержащие более значительные количества примесей, часто образуют при упаривании солянокислого раствора некристаллизующийся сироп. Этот сироп во избежание более значительного гидролиза не следует нагревать в течение слишком долгого времени. Небольшой избыток HCl не помешает ни в даном случае, ни при выполнении методики работы с материалом, содержащим титан, цирконий и гафний, если при этом в растворе значение pH будет доведено затем до соответствующей величины. См. приведенное ниже описание методики работы II.

в жидкости могут оставаться продукты гидролиза этих элементов; они перед дальнейшей обработкой должны быть отфильтрованы. Раствор обрабатывают 500—550 *г* NH_4SCN и встряхивают в трехлитровой колбе (не в делительной воронке!) с 1 *л* эфира. Эфир переводят описанным в методе I путем по возможности полностью во вторую колбу, в которой находится 100 *мл* насыщенного водного раствора NH_4SCN. Затем медленно при энергичном встряхивании прибавляют 27 *мл* 2 н. раствора NH_3 так, чтобы кислота HSCN в эфире, концентрация которой доходила в первой колбе приблизительно до 0,06 н., оказалась бы в значительной степени нейтрализованной. Эфир после этого встряхивают еще в третьей и четвертой колбах каждый раз со 100 *мл* 45%-ного раствора NH_4SCN. Он будет тогда содержать чистый скандий, который можно извлечь из этого эфирного раствора, встряхивая его в делительной воронке несколько раз с 250—500 *мл* чистой воды до тех пор, пока из водной вытяжки уже не будет выпадать осадок при обработке разбавленным аммиаком (в первых порциях воды накапливается примесь железа, которая может содержаться в продукте реакции). Чтобы экстрагировать 40—50 *г* Sc_2O_3 из 1 *л* эфира, потребуется около 2—3 *л* воды. Содержание скандия в отдельных порциях воды сначала увеличивается, а затем снова снижается. Оставшийся в первой колбе водный слой после этого подкисляют 30 *мл* 2 н. HCl и обрабатывают его еще раз 1 *л* эфира совершенно таким же образом, как это было описано выше, однако без возобновления водных растворов, находящихся в колбах от второй до четвертой. При желании извлечь из исходного материала последние остатки скандия, которые еще остались в водном слое первой колбы, можно произвести экстрагирование эфиром в третий раз.

При обработке окисла нижеследующего состава: Sc_2O_3 75—80%, ZrO_2 8—9%, HfO_2 0 8—0,9%, Y_2O_3 1—2%, Dy_2O_3 0,5%, Er_2O_3 1%, Tm_2O_3 0,5%, Yb_2O_3 6—8%, Lu_2O_3 1%—по описываемой методике был получен препарат скандия с выходом 90%, в котором рентгеноспектрографически уже не удавалось установить присутствия какого-либо другого редкоземельного металла, а также присутствия циркония и гафния (граница аналитического определения 0,1%). Равным образом и остальные 10% обнаруживались уже в сильнообогащенной форме. Остаток в первой колбе содержал по перечислению на окись <0,5% Sc_2O_3.

II. МЕТОД ФРАКЦИОНИРОВАННОЙ КОНДЕНСАЦИИ ХЛОРИДОВ

(отделение иттриевых земель, титана, циркония, гафния, железа и алюминия).

Кварцевая трубка диаметром около 20 *мм* разделена сужением на 4 части приблизительно по 10 *см* длины каждая. В первую часть помещают сырой Sc_2O_3, еще содержащий окислы иттриевых земель и окислы титана, циркония, гафния, железа и алюминия, а также сахарный уголь. Этот материал (как указано при описании метода получения $ScCl_3$, стр. 516) переводят в хлориды, которые в токе хлора в большей своей части возгоняются. Вторая часть трубки служит для конденсации хлоридов иттриевых земель, третья—для улавливания $ScCl_3$ и $ThCl_4$, если последний содержался в исходном материале. Части трубки нагревают для этой цели в электрических печах соответствующей величины до 900°, соответственно до 300°. Ввиду того что отдельные хлориды характеризуются лишь умеренными парциальными давлениями, в токе газа при 900° еще не могут выделяться ни $ScCl_3$, ни $ThCl_4$, а при 300° не могут выделяться хлориды титана, циркония, гафния, железа, алюминия. Хлориды последних элементов в некоторой степени конденсируются в четвертой части трубки. Для предотвращения механического захватывания выделившихся хлоридов в соседних частях трубки, помещают тампон из кварцевой ваты в сужение, имеющееся между частью трубки, нагреваемой до 900°, и той частью трубки, которая нагревается до 300°.

Температуры кипения, соответственно, возгонки разных хлоридов при 760 *мм* рт. ст., °С

$TiCl_4$	136	$ThCl_4$	921	$MgCl_2$	1410
$AlCl_3$	180	$ScCl_3$	967	KCl	1420
$FeCl_3$	317	$MnCl_2$	1190	NaCl	1440
$HfCl_4$	320	Хлориды металлов иттриевых земель	>1200	Хлориды щелочноземельных металлов	>1500
$ZrCl_4$	331	Хлориды металлов цериевых земель	>1400		
$BeCl_2$	488				

III. ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ И ВОЗГОНКИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА СКАНДИЯ $Sc(C_5H_7O_2)_3$

$$\underset{151,33}{ScCl_3} + 3\underset{300,33}{CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3} + \underset{51,09}{3NH_3} = \underset{342,29}{Sc(C_5H_7O_2)_3} + \underset{160,50}{3NH_4Cl}$$

Сырую Sc_2O_3, содержащую около 10% ZrO_2 и HfO_2, 10% ThO_2 и от 10 до 15% окислов иттриевоземельных металлов, растворяют в возможно меньшем количестве соляной кислоты

и выпаривают на водяной бане для удаления избытка кислоты. Остаток растворяют в воде и из слабокислого раствора осаждают эквивалентным количеством ацетилацетона, растворенного в аммиаке, содержащем 1,3—1,5 эквивалента NH_3, ацетилацетонат скандия. Осадок отсасывают, высушивают на водяной бане и подвергают возгонке в вакууме при 170°. Для возгонки можно с успехом применить прибор, изображенный на рис. 245. Широкая стеклянная трубка *1* присоединена при помощи

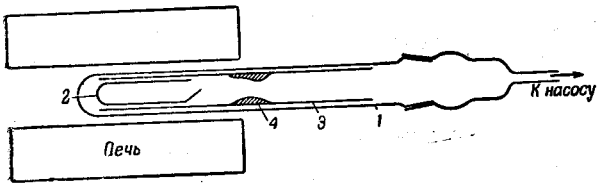


Рис. 245. Возгонка ацетилацетоната скандия.
1—стеклянная трубка; *2*—стеклянная груша с препаратом; *3*—открытая стеклянная трубка; *4*—возогнанный продукт.

шлифа к ртутному насосу. Стеклянную грушу *2* с боковым отверстием наполняют материалом, подлежащим возгонке и вводят вместе с открытой с обоих концов стеклянной трубкой *3* в трубку *1*. При нагревании трубки в надвинутой до точки *4* электрической печи возогнанный препарат осаждается у этой точки и может быть легко удален из вынутой из прибора открытой трубки *3*.

Среди препаратов приблизительно указанного выше состава в возогнанном продукте в качестве единственной примеси удалось установить присутствие только 0,2—0,3% Y_2O_3. Выход Sc_2O_3 около 70%. Однако железо, алюминий и бериллий остаются в качестве примесей к скандию.

Литература. I, II, III, Fischer W., Bock R., Z. anorg. Chem., **249**, 168 (1942); в этой статье содержатся данные по проверке всех известных до сего времени методов отделения скандия.

ХЛОРИСТЫЙ СКАНДИЙ (ХЛОРИД СКАНДИЯ)

$ScCl_3$

(S_2Cl_2)

$$\underset{137,92}{Sc_2O_3} + \underset{24,02}{2C} + \underset{212,73}{3Cl_2} = \underset{302,66}{2ScCl_3} + \underset{44,01}{CO_2} + \underset{28,01}{CO}$$

Тесную смесь из Sc_2O_3 с тройным (до пятерного) избытком чистого сахарного угля нагревают в кварцевой трубке до 1000—1300° в токе хлора, насыщенного в промывной склянке при температуре приблизительно 40° парами хлористой серы. Sc_2O_3 возгоняется на более холодные части реакционной трубки. Во время охлаждения хлор и S_2Cl_2 вытесняют током азота.

Свойства. Тонкие крупные листочки с радужным перламутровым блеском сильно гигроскопичны. Т. пл. 960°. Т. кип. 967°. Уже при 800° наблюдается заметная возгонка. D^{20} 2,38. Кристаллизуется в виде гексагональных ромбоэдров.

Литература. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H., Z. anorg. Chem., 242, 170 (1939).

БРОМИСТЫЙ СКАНДИЙ (БРОМИД СКАНДИЯ)

$ScBr_3$

$$\underset{137,92}{Sc_2O_3} + \underset{24,02}{2C} + \underset{479,49}{3Br_2} = \underset{569,42}{2ScBr_3} + \underset{44,01}{CO_2} + \underset{28,01}{CO}$$

$ScBr_3$ получают по методу, аналогичному методу получения $ScCl_3$ в токе азота, содержащем пары брома. Для достижения приемлемой скорости реакции смесь окиси с углем необходимо нагревать до 1200°. При отсутствии электрической печи можно легко достигнуть этой температуры при помощи воздушно-газовой паяльной горелки, окружив кварцевую трубку пористыми огнеупорными камнями (диатомитовыми камнями).

Свойства. Тонкие крупные листочки с радужным перламутровым блеском. Сильно гигроскопичен. Т. пл. 960°. Температура возгонки 929° при 760 *мм* рт. ст.

Литература. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H., Z. anorg. Chem., 242, 170 (1939).

ИОДИСТЫЙ ИТТРИЙ (ИОДИД ИТТРИЯ)

YJ_3

$$\underset{195,29}{YCl_3} + \underset{383,76}{3HJ} = \underset{469,65}{YJ_3} + \underset{109,41}{3HCl}$$

YCl_3, полученный по методу, аналогичному методу получения $LaCl_3$ (см. стр. 522 и след.), нагревают без удаления его из лодочки и из реакционной трубки в течение 4—6 часов в атмосфере возможно более высокопроцентного HJ (60—70%) при 600° и эту температуру поддерживают в течение 30—40 час. Охлаждение и хранение иодида осуществляют в атмосфере азота.

Аналогичным путем получают иодиды металлов иттриевых земель: гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция и церия. Относительно аппаратуры см. описание метода получения $LaCl_3$, стр. 522 и след.

Особенно тщательно следует проводить реакцию с легкоплавкими хлоридами, так как иодид обволакивает расплавленные хлориды, которые уже не могут вступать во взаимодействие с HJ.

Свойства. Теплота растворения 64,0 *ккал/моль*. Теплота образования из элементов 143 *ккал/моль*.

Литература. Jantsch G. et al., Z. anorg. Chem., 201, 207 (1932); 207, 353 (1932); 212, 65 (1933); Hohmann E., Bommer H., ibid., 248, 385 (1941).

ПОЛУЧЕНИЕ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ (И БЕРИЛЛИЯ) ИЗ ГАДОЛИНИТА

Гадолинит представляет собой силикат элементов иттриевой группы, бериллия и железа (II), соответствующий формуле $Y_2Be_2FeSi_2O_{10}$. Он содержит до 50% окислов редкоземельных металлов и около 10% BeO.

а) Переведение в раствор, отделение кремниевой кислоты. Гадолинит измельчают в шаровой мельнице до такой степени, чтобы порошок мог проходить через сито с 3600 отверстиями на 1 *см*^{2}. 2 *кг* этого материала обрабатывают 7 *л* концентрированной соляной кислоты на песчаной бане в плоской фарфоровой чашке при помешивании и упаривают до образования густой кашеобразной массы в продолжение $1^1/_2$ дней. Остаток еще в горячем состоянии растворяют в 2—3 *л* горячей воды, профильтровывают на нуче и отжимают.

Для полноты переведения в раствор остаток еще раз обрабатывают подобным же образом 0,5 *л* концентрированной соляной кислоты, растворяют в 1 *л* воды, отсасывают и промывают 0,5 *л* горячей концентрированной соляной кислоты. Остаток (SiO_2 и не поддающиеся действию HCl примеси) отбрасывают; он содержит лишь около 0,5% редкоземельных элементов из находившихся в исходном материале.

б) Осаждение щавелевой кислотой. Объединенные фильтраты (см. пункт «а») разбавляют приблизительно вдвое водой, обрабатывают при 60° при помешивании тонкой струей горячего раствора 1400—1500 *г* двухводной щавелевой кислоты в 2 *л* воды и оставляют на ночь стоять в покрытом сосуде в теплом месте. Осадок отфильтровывают от теплого фильтрата на нуче и промывают теплой водой. В этой стадии получают в осадке приблизительно 95% содержащихся в гадолините редкоземельных элементов. Перевод более значительных количеств оксалатов редкоземельных элементов в другие соединения осуществляют удобнее всего путем прокаливания тонкого слоя оксалатов в объемистой тигельной печи при 600—700° с доступом воздуха до тех пор, пока появляющаяся сначала серая окраска не исчезнет снова. Окислы затем можно легко растворить в кислотах. Они содержат лишь около 0,1% Fe_2O_3 и 0,15% SiO_2.

в) Осаждение действием NH_3. Для удаления железа, накопившегося в фильтрате после осаждения оксалатов, до содержания свыше 50% по отношению к содержащимся в этом фильтрате металлам служит осаждение гидроокисей бериллия и редкоземельных металлов действием аммиака после промежуточного восстановления железа до двухвалентного состояния. 2 *л* фильтрата от операции «б» разбавляют в 10-литровой колбе шестью литрами воды. Колба снабжена подводящей газ трубкой, которая доходит до ее дна, и газоотводной трубкой, начинающейся лишь у горла колбы, а также капельной воронкой. После нагревания жидкости до 60° к ней добавляют при хорошем перемешивании для окисления щавелевой кислоты возможно более концентрированный раствор необходимого количества $KMnO_4$ (это количество предварительно устанавливают в отдельной небольшой пробе). Затем добавляют около 500—700 *г* твердого NH_4Cl, нагревают жидкость при пропускании SO_2 до кипения и поддерживают в течение 0,5 часа температуру, близкую к температуре кипения. При этом еще пропускают медленно пузырьками через раствор газообразный сернистый ангидрид. Затем удаляют горелку, заменяют ток SO_2 током водорода и обрабатывают раствор концентрированным раствором аммиака, не содержащего карбоната, точно до тех пор, пока не прекратится выпадение осадка. Осадок должен иметь чисто белый цвет. Необходимо следить за цветом осадка уже в начале осаждения: если он приобретает коричневатый оттенок, то это свидетельствует о том, что восстановление железа было неполным; если он имеет зеленоватый оттенок [нечистая $Fe(OH)_2$], то это означает, что было прибавлено недостаточное количество NH_4Cl. В обоих случаях осадок растворяют снова в соляной кислоте и исправляют ошибку. Если осадок становится зеленоватым лишь в конце осаждения, то это свидетельствует об осаждении $Fe(OH)_2$ в результате наличия чрезмерного избытка NH_3.

По окончании осаждения раствор охлаждают до 45°, добавляют свежеприготовленный раствор 70 *г* $Na_2S_2O_4$ в смеси 500 *мл* воды с 20 *мл* разбавленного NH_3 и хорошо перемешивают смесь. Ток водорода прерывают, осадок отсасывают и обрабатывают нагретым не выше 45° теплым раствором 10 *г* $Na_2S_2O_4 + 20$ *г* NH_4Cl в 1 *л* воды, затем промывают 1 *л* чистой воды. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. Редкоземельные элементы, оставшиеся еще в растворе после осаждения оксалатов, а также бериллий осаждаются при этом количественно. Из растворов, в которых весовое соотношение было равно BeO : (редк. земли)$_2$ O_3 : Fe_2O_3=1 : 0,2 : : 1,6, можно выделить осадки, в которых соотношение выражается числами 1 : 0,2 : 0,05—0,03.

г) Отделение и получение бериллия. Влажный осадок гидроокисей растворяют при нагревании в возможно малом количестве ледяной уксусной кислоты и выпаривают досуха на песчаной бане. Из остатка отгоняют при атмосферном давлении основной ацетат бериллия. Ввиду того что точка плавления основного ацетата бериллия $[(OBe_4)(OOCCH_3)_6]$, равная 284°, лежит близко от его точки кипения, равной 330°, то для этой цели пользуются устройством, описанным для возгонки ацетилацетоната скандия (рис. 245). Фарфоровые трубки диаметром 10 *см* нагревают постепенно приблизительно до 380°. Таким путем удается переработать 0,5 *кг* сырого ацетата в один прием. См. также «Основной ацетат бериллия», стр. 424. Остаток после этого отделения бериллия добавляют к новой порции гадолинита, переводимого в раствор.

Литература. Fischer W., Z. anorg. Chem., **250**, 72 (1942).

ПЕРЕРАБОТКА МОНАЦИТОВОГО ПЕСКА

Монацит (ортофосфат металлов цериевой группы редкоземельных элементов с переменным количеством $ThSiO_4$) содержит приблизительно 50—70% окислов элементов цериевой группы, 1—4% окислов элементов иттриевой группы, 1—20% ThO_2 и незначительные количества SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3.

а) Переведение в раствор серной кислотой. Монацитовый песок перемалывают в шаровой мельнице до состояния муки с величиной частиц, просеиваемых через сито с 1600 отверстиями на 1 *см*^{2}. 3,25 *кг* концентрированной H_2SO_4 нагревают в фарфоровой чашке емкостью 6 *л* до 200° и добавляют к ней постепенно небольшими порциями при хорошем помешивании 3,5 *кг* перемолотого песка. Нагревание и перемешивание продолжают затем еще в течение 0,5 часа до получения темносерой довольно густой кашеобразной массы.

При дальнейшем упаривании почти досуха окраска становится почти белой. В результате лучшего выделения SiO_2 фильтрование после этого будет облегчено и удаление тория окажется возможным производить из менее разбавленного раствора. Однако эти преимущества по сравнению с приведенной выше методикой неполного выпаривания кислоты перекрываются с избытком недостатками этой методики, заключающимися в значительно более продолжительном времени переведения в раствор сульфатов, нагретых в сухом состоянии.

После переведения монацитового песка в раствор кашеобразную массу медленно выливают при помешивании в 25 *л* холодной воды и перемешивают еще в течение 1 часа. Если после этого времени раствор еще не успеет охладиться, то к нему добавляют лед, пока не установится температура 25°, так как сульфаты редкоземельных металлов растворяются лучше в холодной, чем в горячей воде. Остатку дают осесть, а стоящую над ним прозрачную жидкость декантируют, отфильтровывают остаток под вакуумом и много раз промывают холодной водой. Остаток состоит из SiO_2, TiO_2, ZrO_2 и из монацита, не перешедшего в растворимое состояние. Нерастворимые остатки после нескольких обработок можно соединить и снова обработать серной кислотой.

б) Осаждение тория в виде ThP_2O_7. Фильтрат, содержащий H_2SO_4, H_3PO_4, торий и редкоземельные элементы, разбавляют в керамиковом или деревянном сосуде до 168 *л* и перемешивают в течение 1 часа. Образующемуся слабосине-серому тяжелому студенистому осадку дают осесть в течение 8—12 час. Он состоит из ThP_2O_7 с примесью небольшого количества фосфатов церия и других редкоземельных элементов. Если при дальнейшем разбавлении отфильтрованной пробы осадка больше не образуется, то можно считать, что весь торий уже перешел в осадок. ThP_2O_7 отфильтровывают и приставшие к нему соединения редкоземельных элементов отмывают водой.

в) Осаждение редкоземельных элементов в виде Na_2SO_4 (редк. земли)$_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ или в виде (редк. земли)$_2$ $(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$.

Для получения редкоземельных элементов из фильтрата раствор обрабатывают при помешивании с мелкоизмолотым Na_2SO_4 до тех пор, пока полосы поглощения неодима уже не будут проявляться при рассматривании через слой прозрачной стоящей над осадком жидкости толщиной 5 *см*. Остаток отфильтровывают, промывают и высушивают при 110°. Если исходный материал содержал более значительные количества иттриевых земель (ксенотим=YPO_4), то последние не могут быть полностью осаждены действием Na_2SO_4. В этом случае осаждают твердой щавелевой кислотой (во избежание дополнительного разбавления) все редкоземельные элементы или же только фильтрат после осаждения раствора действием Na_2SO_4 и таким путем достигают первого грубого отделения цериевых земель от иттриевых земель.

г) Переведение сульфатов или оксалатов в окислы. Двойные сульфаты $Na_2SO_4 \cdot$(редк. земли)$_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$

или оксалаты (редк. земли)$_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$ размешивают с небольшим количеством воды в густую пасту и приводят ее во взаимодействие с небольшим избытком по сравнению с требуемым стехиометрически количеством твердого NaOH, прибавляемого небольшими порциями при длительном помешивании и сильном нагревании. По мере течения реакции паста при прибавлении NaOH становится все более легкоподвижной и затем может легко поддаваться перемешиванию. Раствор не должен быть слишком щелочным. Для полноты реакции нагревание продолжают при помешивании еще в продолжение 1 часа. Гидраты окислов переносят в керамиковый сосуд емкостью 30—40 *л* и размешивают с 20—30 *л* воды. Затем осадку дают осесть, сливают сифоном стоящую над ним жидкость и повторяют промывание до тех пор, пока промывные воды будут обнаруживать лишь слабощелочную реакцию. Гидраты окислов растворяют в концентрированной азотной кислоте, а в присутствии значительных количеств церия прибавляют 3%-ную H_2O_2. Раствор нитрата является исходным раствором для дальнейших реакций.

Относительно дальнейшего разделения полученных смесей соединений редкоземельных элементов и относительно выделения отдельных компонентов см. описания методов получения других препаратов в этом же разделе, прежде всего описание получения самой чистой двуокиси, церия (IV), а также отделения самария, хлорида европия (II), сульфата европия (II), сульфата иттербия(II), очистки иттербия.

Литература. Pearce D. W., Hanson R. A., Butler J. C., Johnson W. C., Haas W. O., Fernelius W. C., Inorganic Syntheses, Bd. II. New York, London, 1946, p. 38; Levy, The Rare Earths, London, 1924, p. 18, 71, 79.

МЕТАЛЛЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Получение редкоземельных металлов в лаборатории может быть осуществлено следующими методами.

I. Восстановление хлоридов металлическим калием. Этот метод позволяет получать все редкоземельные металлы в виде порошка в смеси с хлоридом калия. В качестве примера ниже описано получение лантана.

II. Восстановление хлоридов металлическим кальцием.

III. Электролиз расплавленных смесей хлоридов редкоземельных металлов с хлоридом щелочного металла (этот метод пригоден только для получения значительных количеств металлов).

IV. Электролиз расплавленных смесей хлоридов редкоземельных металлов с хлоридами щелочных металлов с катодами из расплавленных цинка или кадмия. При этом образуется сплав, из которого цинк или кадмий отгоняют в вакууме.

V. Электролиз спиртового раствора хлоридов редкоземельных металлов с ртутным катодом. В этом случае образуется амальгама. Ртуть отгоняют в вакууме.

I. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ЛАНТАН В ПОРОШКЕ

$$\underset{245,29}{LaCl_3} + \underset{117,30}{3K} = \underset{138,92}{La} + \underset{223,68}{3KCl}$$

Изображенный на рис. 246 прибор из стекла супремакс высушивают в течение долгого времени при действии высоковакуумного насоса

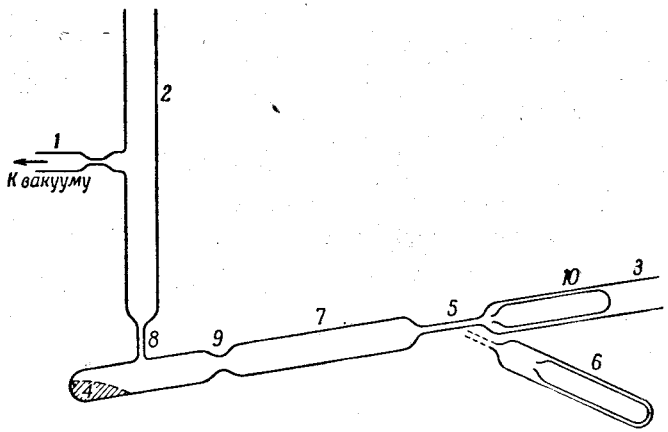


Рис. 246. Получение редкоземельного металла путем восстановления его хлорида металлическим калием.
1—трубка для присоединения вакуума; *2*—трубка, в которую вносят хлорид редкоземельного металла; *3*—трубка, в которую вводят другую трубку с металлическим калием; *4*—хлорид редкоземельного металла; *5*—капилляр; *6*, *10*—металлический калий; *7*—точка верхнего температурного предела обогреваемой части трубки *4—5*; *8*—суженная часть трубки *2*; *9*—суженное место трубки *4—5*.

при одновременном нагревании свободным пламенем горелки. Насос присоединяют к трубке *1*, отверстия трубок *2* и *3* закрыты резиновыми пробками. После наполнения прибора очищенным и высушенным азотом или аргоном в трубку *3* помещают наполненную перегнанным калием трубочку, у которой незадолго перед этим отламывают кончик. После этого через трубку *2* вносят в другую трубку не содержащий влаги и нагретый до плавления хлорид редкоземельного металла *4*, после чего трубку *2* снова закрывают (для проверки отсутствия в хлориде окисла пробу этого хлорида растворяют в воде; при растворении не должно появляться никакой мути). Затем трубки около точек *2* и *3* запаивают

и через трубку *1* создают в приборе высокий вакуум.

Нагревая капилляр *5*, его отгибают вниз, направляя в положение, указанное пунктиром, и находящийся в трубке *6* калий медленно перегоняют в часть прибора *7*. Путем этой вторичной перегонки предотвращают проникновение следов окиси калия в хлорид. Затем капилляр *5* и суженную часть трубки *2* запаивают, незначительное количество калия перегоняют в суженное место *9* и трубку *4—5* нагревают по длине *4—7* в электрической печи до 220—350°. Через короткое время часть хлорида редкоземельного металла оказывается восстановленной; после этого снова перегоняют небольшое количество калия на место *9* и трубку снова помещают в печь. Такое постепенное восстановление продолжают до тех пор, пока большая часть хлорида не будет переведена в металл. Только после этого отгоняют весь запас калия путем перемещения трубки в обратном положении почти на всю длину *5—4* в печь. Затем снова отгоняют продукт и такую операцию повторяют несколько раз. Благодаря постепенному восстановлению при всех условиях предотвращается сплавление и тем самым неполнота реакции. В заключение трубку удаляют постепенно из печки до тех пор, пока на свободных местах трубки между точками *7—9* уже не будет больше осаждаться зеркало калия. Препараты представляют собой рыхлые черные порошкообразные вещества, не прилипающие к стеклянным стенкам.

После охлаждения кончик капилляра *5* присоединяют при помощи сухой резиновой трубки к вакуумной установке с N_2(Ar) и отламывают его в атмосфере азота или аргона. Щелочной металл около точек *7* служит для того, чтобы разложить и обезвредить следы водяного пара.

После этого можно без вреда для препарата вскрыть трубку около суженного места *9* и вытряхнуть находящуюся около точки *1* смесь, соответствующую одному молю редкоземельного металла плюс трем молям хлорида щелочного металла в специальный прибор, предназначенный для перенесения и для дальнейшего применения препарата; при этом через прибор пропускают защитный газ. (Такой прибор для перенесения препарата построен по принципам, разъясненным в гл. I на стр. 59 и след., в частности в соответствии с рис. 54.)

При получении некоторых простых веществ в элементарном состоянии, могущих проявлять двухвалентность, например самария, европия, и иттербия, нельзя превышать температуру восстановления 250°, так как в противном случае реакция будет протекать в обратном направлении с образованием $SmCl_2$, $EuCl_2$ и $YbCl_2$.

II. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ЦЕРИЙ, КОМПАКТНЫЙ

$$\underset{493{,}00}{2CeCl_3} + \underset{120{,}24}{3Ca} = \underset{280{,}26}{2Ce} + \underset{332{,}97}{3CaCl_2}$$

Восстановление. В железной трубке с приваренным дном и навинчивающейся крышкой устанавливают тигель для помещения в нем реакционной смеси, изготовленный из спекшейся CaO или из доломита, а пространство между стенками трубки и тиглем засыпают порошком CaO. Таким образом, в случае повреждения тигля во время реакции предотвращается соприкосновение реакционной смеси с железными стенками. Ввиду того что теплота реакции между кальцием и $CeCl_3$ недостаточна для достижения тщательного отделения металлического королька от шлака, вместе с кальцием добавляют еще вещество, взаимодействующее с кальцием с высоким тепловым эффектом, например иод, серу, $KClO_3$ или $ZnCl_2$.

Металлический кальций с ничтожнейшими примесями (марганец, железо, алюминий и магний) растирают в порошок, просеивают и в реакцию берут материал с диаметром зерен от 0,3 до 2,0 *мм*. В случае железной трубки высотой 20 *см* и диаметром 2,5 *см* составляют без доступа влаги смесь из 200 *г* $CeCl_3$, 103 *г* иода (молекулярное соотношение $J : CeCl_3 = 0{,}625 : 1{,}0$) и кальция, взятого с избытком в 15%. После наполнения реакционной трубки навинчивают наполненную изнутри окисью кальция железную крышку и помещают трубку в печь, нагретую до 650—750°. При 400° в трубке сразу начинается реакция. Выход металлического церия составляет 93%. При проведении реакций с более значительным количеством смеси необходимое добавление иода может быть понижено в связи с меньшими потерями тепла до 0,5 моля на моль $CeCl_3$ и избыток кальция может быть снижен до 10%. Добавление серы или $KClO_3$ обусловливает получение менее значительных выходов. Таким путем получают металлический церий с содержанием 1—5% кальция и 0,1—1% магния.

При меньших загрузках вместо иода пользуются в качестве вещества, повышающего тепловой эффект, хлористым цинком в количестве от 3 до 6% цинка на взятое в реакцию количество церия. Таким образом получают 98%-ный церий, который содержит некоторое количество

цинка и после отгонки цинка в вакууме дает 90%-ный выход церия с примесью не более 0,002% цинка.

Очистка. Для удаления растворенных в церии кальция магния или цинка металл помещают в тигель из MgO, CaO, BeO или тантала, находящийся в графитовом тигле. Последний устанавливают в закрытую с одного конца кварцевую трубку, присоединенную при помощи охлаждаемой водой латунной трубки к высоковакуумному насосу. Головка латунной трубки снабжена окошечком для оптического измерения температуры. Хорошо изолированную кварцевую трубку нагревают в индукционной печи до 1250°. При 1000° перегоняются кальций и магний; через 30 мин. достигается температура 1250°. При этой температуре расплавленную массу нагревают в течение 10—15 мин. до прекращения выделения пузырьков газа.

По описанному выше методу могут быть получены лантан, церий, празеодим и неодим со следующей степенью чистоты:

	Ca, %	Mg, %	Fe, %
La	0,015	<0,02	0,002
Ce	0,015	0,025	0,01
Pr	<0,03	<0,025	0,07
Nd	<0,03	<0,025	0,07

Самарий не может быть получен путем восстановления кальцием вследствие образования $SmCl_2$. То же самое, вероятно, в еще большей степени относится и к европию и иттербию. Получение иттрия не удается вследствие высокой точки плавления этого металла.

IIIа. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ЛАНТАН, КОМПАКТНЫЙ

La_2O_3 растворяют в точно вычисленном количестве концентрированной соляной кислоты и к раствору добавляют равное или в полтора раза большее количество NH_4Cl. Затем раствор выпаривают до начала выделения кристаллов и далее при сильном помешивании по возможности досуха. Во время охлаждения помешивание продолжают и материал измельчают для получения как можно более тонкого порошка. Этот порошок нагревают для удаления главной массы NH_4Cl в платиновой чашке при непрерывном помешивании по порциям при медленно повышаемой температуре до образования густого тумана и дают остатку охладиться в эксикаторе. Небольшое содержание NH_4Cl в $LaCl_3$ не мешает его электролизу и даже полезно, так как NH_4Cl препятствует образованию оксихлорида.

Прибор для электролиза расплавленной соли изображен на рис. 247. В электрической печи, например в печи с хромоникелевой обмоткой, находится графитовый тигель *1* (внутренние размеры: ширина 40 *мм*, высота 80 *мм*, толщина стенок 5 *мм*, ,толщина дна 10 *мм*), в который помещают расплавленную смесь; тигель служит в качестве анода. Подводка тока осуществляется при помощи расположенного у нижнего конца тигля хомутика трубки, связанного железным стержнем *4* с источником тока. Катодом служит молибденовый стержень *3* диаметром 10 *мм* и длиной около 100 *мм*, который вклинен в железную трубку и на верхнем конце перекрыт трубкой из спекшегося корунда *5*, прикрепленной смесью талька с жидким стеклом. Для достижения лучшего перемешивания расплавленной массы предусмотрено устройство, обеспечивающее вращение катода. Подводка тока осуществляется при помощи угольного скользящего контакта. Для того чтобы собрать отбрасываемый катодом металлический лантан и оградить его от взаимодействия с графитом и с выделяющимся на катоде хлором, в графитовый тигель вставляют точно подходящий по размерам корундовый тигель *2* (верхний диаметр 40 *мм*, высота 30 *мм*).

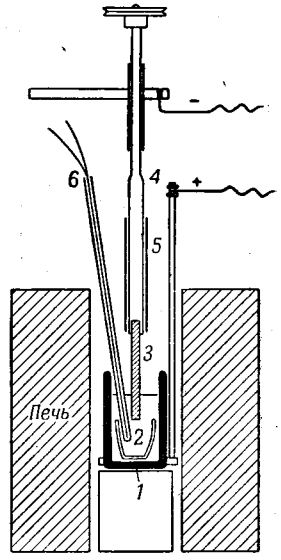


Рис. 247. Получение металлического лантана. *1*—графитовый тигель; *2*—корундовый тигель; *3*—молибденовый электрод; *4*—железный стержень; *5*—корундовая защитная трубка; *6*—термоэлемент.

Для начала реакции печь нагревают до необходимой температуры и в тигель помещают смесь солей, состоящую из 27,4% $LaCl_3$, 68% KCl, 4,6% CaF_2 (на 1 *г* La_2O_3, 3,75 *г* KCl и 0,25 *г* CaF_2). Очень полезно сначала поместить в тигель весь $LaCl_3$ с небольшим количеством плавня, затем дождаться плавления смеси и возгонки еще присутствующего NH_4Cl и добавить остальное количество плавня лишь в течение первых минут электролиза. Катод должен вращаться, делая 1—2 оборота в секунду. По окончании опыта сначала выключают ток, продолжают перемешивание еще в течение нескольких минут и лишь после этого вынимают тигель, который после его охлаждения разбивают. Напряжение достигает 6—8 *в* при токе до 40 *а*. Лучшие выходы из расчета на ток и на взятый

в реакцию материал получают при плотности тока приблизительно 7 *а* на 1 *см*^{2} при температуре 1000° и при продолжительности электролива 25 *а-час*. При температуре 980° вместо сплавленного королька получают лишь маленькие шарики диаметром не более 5 *мм*; ниже 960° заметного выделения лантана не наблюдается вовсе. Выше 1000° происходит образование тумана и выход по току понижается. Получают более 99% металлического лантана.

Свойства. Ат. вес 138,92. Металл серо-стального цвета. В полированном виде обнаруживает яркий металлический блеск. Тягучий, ковкий металл. На влажном воздухе быстро окрашивается в цвета побежалости. Т. пл. 885°; D^{20} 6,18. Кристаллизуется: α-La по типу *A*2 (тип магния), β-La по типу *A*1 (тип меди).

III5. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ЦЕРИЙ, КОМПАКТНЫЙ

Для получения металлического церия подвергают электролизу расплавленную смесь безводного $CeCl_3$ и KCl—NaCl.

В качестве сосуда для плавления служит цилиндрический трубчатый сосуд из листовой меди с толщиной стенки 1 *мм* и внутренним диаметром внизу около 2,5 *см*, изображенный на рис. 227 (стр. 450). Этот сосуд в своей верхней части расширен в виде конуса приблизительно до диаметра 8 *см*. В качестве катода внизу вводят угольный стержень толщиной 9 *мм* и длиной 16 *см*, обернутый на расстоянии около 1,5 *см* ниже верхнего края цилиндрической части асбестовым шнуром и таким путем вместе с находящейся над ним еще не расплавленной частью смеси хлоридов изолирующий снизу сосуд для плавления. Сверху в качестве анода введен несколько более толстый угольный стержень, положение которого легко можно изменять при помощи присоединенного сбоку регулирующего приспособления. Свободное расстояние между этими двумя электродами находится приблизительно посередине конического пространства сосуда для плавления.

При небольших количествах вещества, взятых в реакцию, между обоими электродами вклинивают тонкий угольный стерженек диаметром приблизительно 3 *мм* и длиной 20 *мм*, после чего тигель наполняют 200 *г* $CeCl_3$ и 15—20 *г* смеси KCl с NaCl (в молярном соотношении) и смесь подвергают как можно более быстрому плавлению током 30—40 *а* при напряжении 12—15 *в*. Когда жидкая смесь сделается легкоподвижной, анод несколько приподнимают, тонкий угольный стерженек вынимают и электролиз продолжают в течение нескольких часов при температуре 700—750°. После затвердевания расплавленной массы металл, образовавший королек, удаляют и переплавляют под слоем KCl—NaCl в корундовом тигле.

Свойства. Ат. вес 140,13. Металл серо-стального цвета; полированная поверхность обладает сильным металлическим блеском; металл режется ножом; немного тверже, чем свинец, тягуч, ковок. На влажном воздухе быстро окрашивается в цвета побежалости. В токе кислорода при нагревании до 160—180° воспламеняется. С водой взаимодействует с выделением водорода. Т. пл. 635°. D^{25} 6,92. Кристаллизуется: α-церий по типу *A*2 (тип магния), β-церий по типу *A*1 (тип меди).

Литература. I. Klemm W., Bommer H., Z. anorg. Chem., **231**, 141 (1937); Bommer H., Hohmann E., ibid., **248**, 359 (1941); Hönigschmid O., Holch H., ibid., **165**, 294 (1927); **177**, 94 (1928).

II. Spedding F. H. et al., Ind. Eng. Chem., **44**, 553 (1952).

IIIa. Weibke F., Sieber J., Z. Elektrochem., **45**, 518 (1939).

IIIб. Muthmann W. et al., Liebigs Ann., **320**, 242 (1901); Ind. Eng. Chem., **3**, 880 (1911).

IV. Trombe F., Bull. soc. chim. France, (5) **2**, 660 (1935); Fischer W., Brünger K., Grieneisen H., Z. anorg. Chem., 231, 54 (1937); получение металлического скандия через его сплав с цинком.

V. Hopkins B. S. et al., J. Am. Chem. Soc., **57**, 2185 (1935); **56**, 303 (1934); **53**, 1805 (1931); Z. anorg. Chem., **211**, 237 (1933).

ХЛОРИСТЫЙ ЛАНТАН (ХЛОРИД ЛАНТАНА) $LaCl_3$

(безводный)

Получение $LaCl_3$ осуществляют путем обезвоживания содержащего кристаллическую воду $LaCl_3 \cdot aq$ или путем взаимодействия La_2O_3 с NH_4Cl.

I. Предварительно хорошо высушенный в вакуум-эксикаторе хлорид лантана, содержащий, однако, еще около 6 молей воды, постепенно нагревают в токе смеси хлористого водорода и азота в пределах области температур превращения его гидратов. Лодочка, сделанная в зависимости от предстоящей дальнейшей переработки хлорида из фарфора, кварца, золота или платины, помещена в трубку из иенского стекла, из стекла супремакс или из кварца. Температуру печи медленно повышают до тех пор, пока не начнет конденсироваться соляная кислота. Для удаления конденсировавшейся соляной кислоты конец трубки, выступающий из печи, осторожно нагревают свободным пламенем горелки. Температуру печи начинают повышать далее лишь после того, когда уже больше не будет выделяться вода, т. е. когда у выхода из печи не будет образовываться конденсат. Таким путем предотвращается расплавление хлорида в кристаллизационной воде и образо-

вание оксихлорида. В заключение вещество нагревают еще в течение 1 часа при 300—400° в токе чистого хлористого водорода. В токе азота продукту реакции дают охладиться. Продолжительность обезвоживания составляет для 3—5 *г* хлорида 30—60 час. Чистота легко контролируется вследствие того, что уже следы оксилхлорида образуют муть при растворении препарата в воде. В качестве смазки для кранов и пришлифованных поверхностей, приходящих в соприкосновение с галоидоводородами, применяют смесь парафина с парафиновым маслом.

II. Обезвоживание может быть осуществлено также и путем нагревания $LaCl_3 \cdot aq$ в смеси с 5—6-кратным избытком NH_4Cl до прекращения выделения паров NH_4Cl (см. по этому поводу методику получения металлического лантана [IIIa], стр. 521).

III. Для получения более значительных количеств $LaCl_3$ окись обрабатывают двойным по весу количеством NH_4Cl в кварцевой конической колбе емкостью 250 *мл*, шейка которой снаружи имеет отшлифованную поверхность. Благодаря этому колбу можно закрывать небольшим стеклянным колпачком, а также присоединять ее к кварцевой трубке длиной 25 *см* и диаметром 3 *см*. Колбу наполняют 180 *г* хорошо растертой смеси La_2O_3 с NH_4Cl. Более значительных количеств брать не следует, так как во время реакции происходит увеличение объема. Колбу зажимают в косо поставленный держатель (наклоненный приблизительно на 30° по отношению к горизонтальной линии). Этот держатель можно медленно вращать вокруг его оси; его помещают в воздушную баню, нагретую до 220—250°. При помощи такого устройства можно добиться равномерного нагревания и равномерного течения реакции. Появление запаха аммиака указывает на начало реакции. Через 6—8 час. выделение аммиака прекращается. После этого колбу, немного охладив, однако еще теплую, закрывают пришлифованным колпачком и дают ей окончательно охладиться. Описанная выше кварцевая трубка снабжена на противоположном конце также шлифом, при помощи которого она может быть присоединена к суживающейся стеклянной трубке. Эта трубка может быть присоединена к двум ловушкам, которые, в свою очередь, при помощи трехходового крана присоединяются к масляному вакуумному насосу (можно также пользоваться водоструйным насосом, однако в этом случае необходимо при помощи предохранительной трубки с достаточным количеством поглощающего воду вещества обеспечить защиту от проникновения паров воды). После тщательной очистки пришлифованных частей колбы и кварцевой трубки колбу присоединяют без смазки к установке. Установку эвакуируют, подвигают электрическую печь вплоть до места, находящегося на расстоянии нескольких сантиметров от кварцевого шлифа, и медленно нагревают прибор до 300—350°. При этом, кроме небольшого количества паров воды, выделяется также и аммиак. Избыток NH_4Cl возгоняют в кварцевую трубку. Если другой конец ее в заметной степени нагревается, то его необходимо охлаждать свинцовым или оловянным змеевиком с протекающей холодной водой для того, чтобы избежать растрескивания стеклянной насадки. Через 4—5 час. большая часть NH_4Cl оказывается удаленной. Прибору дают охладиться, очищают кварцевую трубку и повторяют возгонку. Обычно в препарате остаются еще незначительные количества NH_4Cl, которые окончательно удаляют при нагревании до 400°.

По приведенным выше методам можно получить безводные хлориды всех металлов редких земель, включая иттрий. О получении $ScCl_3$ см. стр. 516.

IV. Еще один метод получения $LaCl_3$ основан на реакции взаимодействия La_2O_3 со смесью газообразных хлора и S_2Cl_2; этот метод подробнее описан при синтезе La_2S_3.

Свойства. Мол. вес 245,28. **Т. пл.** 860°. Теплота растворения 31,6 *ккал/моль*.

Литература. I. Hönigschmid O., Holch H., Z. anorg. Chem., 165, 294 (1927); 177, 94 (1928); Bommer H., Hohmann E., ibid., 248, 359 (1941); Holleck L., Angew. Chem., 51, 243 (1938); здесь же приведено подробное описание способа получения, аппаратурного оформления и очистки HCl и N_2; об очистке газов см. также гл. I и соответствующие разделы. III. Brukl A., Angew Chem., 52, 152 (1939); Reed J. B., J. Am. Chem. Soc., 57, 1159 (1935); West D. H., Hopkins B. S., ibid., 57, 2185 (1935).

ИОДИСТЫЙ ЛАНТАН (ИОДИД ЛАНТАНА)

LaJ_3

(безводный)

$$\underset{627,77}{LaJ_3 \cdot 6H_2O} \xrightarrow{HJ+NH_4J} \underset{519,65}{LaJ_3} + 6H_2O$$

Обезвоживание $LaJ_3 \cdot 6H_2O$ осуществляют в токе смеси иодистого водорода с водородом. Составляют смесь 1 моля $LaJ_3 \cdot 6H_2O$ (627,8 *г*) и 6 молей NH_4J (869,8 *г*). При меньшем количестве NH_4J получаются препараты, содержащие окислы. В отношении аппаратуры и процесса обезвоживания на этот синтез можно распро-

странить с необходимым учетом всех обстоятельств все те замечания, которые были сделаны при описании обезвоживания $LaCl_3$ (см. стр. 522). Вследствие еще большей чувствительности LaJ_3 к действию кислорода и влаги следует особенно тщательно очищать газы и проводить повышение температуры постепенно. Ввиду того что последние следы NH_4J возгоняются лишь при температуре приблизительно 500°, под конец приходится нагревать препарат до 600°. После окончания обезвоживания HJ удаляют путем пропускания азота. Иодид сохраняют в атмосфере азота. Необходимо ограждать его от доступа солнечного света.

По этому методу получают также и иодиды празеодима, неодима и самария.

Свойства. Т. пл. 760°; теплота растворения 48 *ккал/моль*.

Литература. Jantsch, G. et al., Z. anorg. Chem., 185, 56 (1930); Hohmann E., Bommer H., ibid., 248, 384 (1941).

ДВУХЛОРИСТЫЙ САМАРИЙ [ХЛОРИД САМАРИЯ (II)]

$SmCl_2$

$$SmCl_3 + {}^1/_2H_2 = SmCl_2 + HCl$$
$$256{,}80 \quad 1{,}01 \quad [221{,}34 \quad 36{,}46$$

$SmCl_3$ (0,5—1 *г*), находящийся в золотой лодочке, помещенной в кварцевой трубке, тщательнейшим образом восстанавливают в токе очищенного водорода. Процесс восстановления протекает при 600—700° очень энергично. Однако в связи с тем, что при этой температуре $SmCl_3$ уже заметно летуч, процесс восстановления начинают при температуре 450°, затем повышают температуру в продолжение 15 час. до 600° и, наконец, доводят ее до 850°.

При этом синтезе нельзя пользоваться платиной в качестве материала для изготовления лодочки, так как последняя становится в этом случае весьма ломкой. При 950° разрушается также и золото.

Свойства. Вещество глубокого темнокоричнево-красного цвета. D^{25} 4,56. Т. пл. 740°. При взаимодействии с водой выделяет водород.

Литература. Prandtl W., Kögl H., Z. anorg. Chem., 172, 265 (1928); Jantsch G., Rüpnig H., Kunze W., ibid., **161**, 210 (1927).

ОТДЕЛЕНИЕ САМАРИЯ

$$2SmCl_3 + Ca\ (\text{амальгама}) = 2SmCl_2 + CaCl_2$$
$$513{,}60 \quad 40{,}08 \qquad\qquad 442{,}68 \quad 110{,}99$$

I. Смесь из 80—240 *г* безводных хлоридов редкоземельных металлов растворяют в 600—700 *мл* безводного этанола. Раствор помещают в толстостенную делительную воронку, закрытую резиновой пробкой и служащую в качестве сосуда для восстановления. После прибавления 7—10 *г* кальция в виде 1%-ной амальгамы делительную воронку закрывают и смесь хорошо встряхивают. Ввиду того что наряду с восстановлением до двухвалентного самария протекает также и реакция образования этилата кальция с выделением водорода, кран необходимо часто приоткрывать для выравнивания давления, однако избегая доступа воздуха. Первоначально желтый раствор темнеет, приобретая в тонком слое грязнозеленый цвет. Через несколько минут цвет его становится темнобуро-красным. Одновременно начинается образование осадка. Через 20 мин. кальций оказывается исчерпанным. Делительную воронку ставят на резиновую пробку, присоединяют к выходной трубке клапан Бунзена и приоткрывают на некоторое время кран. Через 10 мин. в делительную воронку вводят для нейтрализации образовавшейся CaO 2—3 *мл* насыщенного раствора HCl в абсолютном этаноле и энергично встряхивают смесь. При этом осадок $SmCl_2$ приобретает яркокрасный цвет. Через 30 мин. удаляют ртуть и центрифугируют при тщательной защите от доступа воздуха мелкокристаллический $SmCl_2$, не поддающийся отфильтровыванию. Стоящую над осадком жидкость сливают и остаток промывают путем встряхивания абсолютным этанолом, не содержащим воздуха, с последующим центрифугированием. Для дальнейшей очистки дихлорид переводят с водой в стакан и окисляют до соли трехвалентного самария, причем образуется основной хлорид. Последний растворяют в разбавленной соляной кислоте и до тех пор нагревают на водяной бане, пока оставшаяся в дихлориде ртуть не соберется в крупные шарики, которые можно отфильтровать. Прозрачный желтый раствор упаривают до начала кристаллизации. Путем пропускания HCl в холодный, как лед, раствор выделяют гексагидрат, который отсасывают через стеклянный пористый фильтр и, как описано на стр. 521 и 522, опять переводят в безводный трихлорид для нового восстановления. Процесс в зависимости от требований, предъявляемых к чистоте конечного продукта, повторяют несколько раз.

После первого восстановления можно, например, из исходного материала с содержанием 55% самария, 0,3% европия, 35% гадолиния, 1,2% тория, 2% диспрозия, 6,5% иттрия, получить препарат с содержанием 91% самария, 0,8% европия, 8% гадолиния, 0,1% тория, 0,2% диспрозия, 0,0% иттрия. Таким путем получают после нового восстановления 95,8%-ный препарат, со-

держащий в виде загрязнения в существенной части только примесь европия. Однако этот элемент может быть без труда отделен другими методами.

II. Видоизменение описанного метода заключается в том, что содержащие воду хлориды растворяют в этаноле или в смеси этанола с диоксаном и что самарий восстанавливают действием Mg+HCl. Таким путем из смеси редкоземельных соединений, содержащей 3% самария, можно получить путем одной операции 55%-ный препарат.

Литература. I. Brukl A., Z. angew. Chem., **52**, 151 (1939).

II. Clifford A. F., Beachell H. C., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2730 (1948).

ДВУФТОРИСТЫЙ ЕВРОПИЙ [ФТОРИД ЕВРОПИЯ (II)]

EuF_2

$$EuF_3 + {}^1/_2H_2 = EuF_2 + HF$$
$$209{,}0 \quad 1{,}01 \quad 190{,}0 \quad 20{,}0$$

Платиновую лодочку с EuF_3 помещают в платиновую трубку длиной 20 *см*; размер ее довольно точно соответствует кварцевой трубке, в которую она вдвинута. В токе тщательно очищенного водорода, пропускаемого с большой скоростью, препарат подвергают в течение 3 час. восстановлению при 1100° после быстрого нагревания до 900°.

Свойства. Светложелтый продукт. Кристаллизуется по типу *C1* (тип флюорита).

Литература. Klemm W., Döll W., Z. anorg. Chem., 241, 234 (1939); Beck G., Nowacki W., Naturwiss., 27, 495 (1938).

ДВУХЛОРИСТЫЙ ЕВРОПИЙ [ХЛОРИД ЕВРОПИЯ (II)]

$EuCl_2$

$EuCl_2$, безводный

$$EuCl_3 + {}^1/_2H_2 = EuCl_2 = HCl$$
$$258{,}4 \quad 1{,}0 \quad 222{,}9 \quad 36{,}5$$

$EuCl_3$, окрашенный при 450° в коричневый, а при комнатной температуре в слабожелтый цвет и полученный по тому же методу, как и $LaCl_3$ (см. стр. 522), тотчас же после его обезвоживания восстанавливают в смеси очищенных водорода и хлористого водорода при температуре ниже точки плавления (623°). После трехчасового нагревания до 580° восстановление заканчивается. В токе смеси водорода и хлористого водорода продукт охлаждают до 300° и затем пропускают через установку до полного охлаждения ток азота.

Свойства. Чисто белое вещество. Т. пл. около 850°. D^{20} 4,89. Кристаллизуется по типу $PbCl_2$. Является исходным материалом для получения других соединений двухвалентного европия.

Литература. Kapfenberger W., Z. anorg. Chem., **238**, 281 (1938).

$EuCl_2 \cdot 2H_2O$, очистка европия

100 *мл* концентрированного раствора (D 1,35) хлоридов редкоземельных металлов, содержащих приблизительно 70% европия и, кроме того, остаток неодима, самария и гадолиния, смешивают в литровой широкогорлой склянке с несколькими миллилитрами концентрированной соляной кислоты и добавляют 100 *г* амальгамированного крупнозернистого порошка цинка (просеянного через сито с 1000 отверстиями на 1 $см^2$). Закрытую склянку энергично встряхивают руками и время от времени ставят ее перед щелью спектроскопа для наблюдения за полосами спектра поглощения. Первоначально почти бесцветный раствор становится желтоватым и через 30—40 мин. полоса европия 5253 совершенно исчезает, что является признаком полного восстановления до двухвалентного европия. Чтобы освободиться от остаточного цинка, раствор сливают в атмосфере двуокиси углерода во вторую литровую склянку. Эта склянка закрыта пробкой с двумя отверстиями; через одно из них пропущена капельная воронка емкостью 250 *мл*, а через другое—капилляр для выпуска газа. После прибавления 200 *мл* концентрированной соляной кислоты начинается кристаллизация $EuCl_2 \cdot 2H_2O$; максимум кристаллизации достигается после добавления 500 *мл* соляной кислоты. При этом выделяется 90% европия. Еще теплую смесь охлаждают. После охлаждения она состоит из почти равных объемов чисто белых кристаллов с легкой синей флюоресценцией и в большинстве случаев бесцветного маточного раствора.

Кристаллы, которые на воздухе легко окисляются, отфильтровывают в атмосфере двуокиси углерода через ватный фильтр и без промывания отсасывают, насколько это возможно, досуха. Если при этом наступает окисление, то отфильтрованная кристаллическая лепешка сильно нагревается и выделяются пары соляной кислоты. Для дальнейшей очистки европия его хлорид растворяют в атмосфере двуокиси углерода и для получения абсолютно чистого европия операцию повторяют пять раз. В заключение кристаллы отфильтровывают в атмосфере CO_2 через стеклянный пористый фильтр и промывают 10%-ным раствором HCl в метаноле. Спирт и HCl удаляют при незначительном нагревании, пропуская сильный ток CO_2 до тех

пор, пока газ при своем выходе не будет давать нейтральную реакцию по бумажке конго.

Далее, по методу, пригодному для отделения незначительных остатков других редкоземельных металлов, европий восстанавливают в солянокислом растворе амальгамой цинка. Затем трехвалентные редкоземельные металлы отделяют действием не содержащего карбонатов аммиака, между тем как соли европия (II) остаются в растворе.

Литература. McCoy H. N., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1756 (1935); **59**, 1131 (1937); **63**, 3422 (1941); Marsh J. K., J. Chem. Soc. (London), **1943**, 531; Wilkinson G., Hicks H. G., Phys. Rev., **75**, 1370 (1949).

ДВУОКИСЬ ЦЕРИЯ [ОКИСЬ ЦЕРИЯ (IV)]

CeO_2

(наивысшей очистки)

Для получения очень чистой CeO_2 из препаратов, имеющихся в продаже, оказался пригодным следующий комбинированный метод.

10 частей исходного окисла растворяют с прибавлением 7 частей гидрохинона (в качестве восстановителя) в кипящей концентрированной соляной кислоте. После этого продукты окисления гидрохинона разрушают либо путем окислительного расщепления при действии H_2O_2 в аммиачном растворе с последующим нагреванием с концентрированной азотной кислотой (необходимо брать для этого большие сосуды, так как образуется значительное количество пены!), либо можно отделить церий от органических примесей путем осаждения в виде оксалата из полученного раствора и затем снова растворить оксалат в концентрированной азотной кислоте.

Если исходный материал содержит примесь тория, то осадок оксалата кипятят с концентрированным нейтральным или слабоаммиачным раствором оксалата аммония, отсасывают осадок, хорошо его промывают и повторяют все эти операции еще раз. При этом торий переходит в раствор в виде комплексного оксалата состава, определяемого формулой $(NH_4)_4\,[Th\,(C_2O_4)_4]$.

Полученный в обоих случаях раствор нитрата церия в азотной кислоте упаривают почти досуха, обрабатывают таким количеством NH_4NO_3, которое по весу равно взятому в реакцию количеству CeO_2, и многократно упаривают раствор с концентрированной азотной кислотой до тех пор, пока из темнокрасного раствора не начнут выделяться оранжево-красные кристаллы $(NH_4)_2Ce\,(NO_3)_6$. После отфильтровывания их через стеклянный пористый фильтр можно путем дальнейшего упаривания получить еще часть двойного нитрата. После перекристаллизации из концентрированной азотной кислоты $(NH_4)_2Ce\,(NO_3)_6$ растворяют в 6 н. азотной кислоте, не содержащей окислов азота, и раствор экстрагируют эфиром, не содержащим перекиси (окислы азота и перекиси действуют по отношению к Ce^{4+} в качестве восстановителей). Водный остаток может быть снова подвергнут окислению путем упаривания с концентрированной азотной кислотой и экстрагированию эфиром, так как обычно он еще содержит довольно значительное количество соединений трехвалентного церия.

Соединенные эфирные вытяжки подвергают отгонке с прибавлением воды. Можно также снова подвергнуть нитрат церия встряхиванию с водой и с прибавлением соли гидразина для восстановления.

После фильтрования полученный таким образом нитрат церия, приблизительно 2 н. в отношении содержащейся в нем азотной кислоты, осаждают путем медленного прибавления по каплям этого раствора в горячий концентрированный раствор щавелевой кислоты. После этого мелкокристаллический осадок отсасывают, промывают большим количеством воды, высушивают и прокаливают до образования двуокиси церия.

Двуокись церия может быть получена также и путем выпаривания раствора нитрата и последующего термического разложения нитрата церия.

Свойства. Белые кристаллы со слабожелтоватым оттенком. Незначительное содержание празеодима и тербия ($\geqq 0{,}005\%$) окрашивает их в отчетливо розовый цвет; более значительное содержание этих элементов обусловливает красно-бурую окраску кристаллов. В прокаленном состоянии двуокись церия растворима в кислотах только при добавлении восстанавливающих веществ. D 7,172 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу $C1$ (тип флюорита).

Литература. Meyer R. J., Hauser O., Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren, Stuttgart, 1912, S. 75/76; Bock R., Angew. Chem., **62**, 375 (1950); Bock R., Z. anorg. Chem., **263**, 146 (1950); Holtschmidt U., диссертация, Freiburg i. Br., 1952.

ОКИСЬ ЦЕРИЯ (III)

Ce_2O_3

Ce_2O_3 получают путем восстановления CeO_2 в токе водорода, лучше всего в корундовой лодочке. Существенно важным является, чтобы водород был тщательно очищен от примеси кислорода и хорошо высушен. Восстановление протекает с очень чистой CeO_2 значительно медленнее, чем с обыкновенным продажным исходным материалом. Так, например, для восстановления 3 $г$ CeO_2, хорошо очищенной согласно указаниям на этой странице, необходимо нагревать ее для полного восстановления в течение прибли-

зительно 80 час. до температуры 1000° и при температуре 1100° в течение приблизительно 45 час. Конец восстановления можно установить по переходу сине-черного цвета неполностью восстановленных промежуточных продуктов в чистый золотисто-желтый цвет Ce_2O_3.

Свойства. Вещество золотисто-желтого (не зеленовато-желтого) цвета; окисляется на воздухе медленно, при незначительном нагревании быстро самопроизвольно раскаляется. В кислотах очень легко растворяется. D 6,856 (рентгенографически). Кристаллизуется по типу $D5_2$ (тип A-полуторных окислов).

Литература. Friederich E., Sittig L., Z. anorg. Chem., 143, 316 (1925); 145, 127 (1925); Zachariasen W., Z. phys. Chem., 123, 134 (1926); Brauer G., Holtschmidt U., Z. anorg. Chem., 265, 105 (1951); Holtschmidt U., диссертация, Freiburg i. Br., 1952.

ДВУОКИСЬ ПРАЗЕОДИМА [ОКИСЬ ПРАЗЕОДИМА (IV)]

PrO_2

Pr_6O_{11} переводят действием кислорода под давлением 50 *am* количественно в PrO_2. Для окисления применяют изображенную на рис. 248 кварцевую трубку. Кислород получают путем разложения взвешенного количества $NaClO_3$ в закрытой трубке и его давление приближенно оценивают на основании величины навески $NaClO_3$ и объема трубки. После того как в результате местного нагревания $NaClO_3$ разложится, трубку нагревают при 300° в течение 48 час.

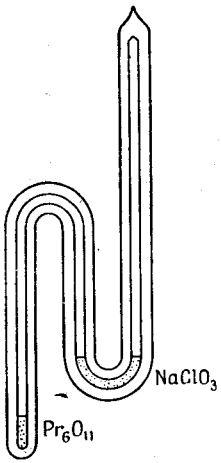


Рис. 248. Кварцевая трубка для окисления окиси празеодима.

Свойства. Темнокоричневый порошок, легко восстанавливается водородом до Pr_2O_3. Кристаллизуется по типу $C1$ (тип CaF_2).

Литература. McCullough J. D., J. Am. Chem. Soc., 72, 1386 (195).

ГИДРООКИСИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

$Me(OH)_3$

(кристаллические)

Из числа лантанидов (по крайней мере от лантана до эрбия) и из иттрия удается получить при нагревании с концентрированным (7 н.) раствором едкого натра кристаллические гидроокиси трехвалентных металлов, образующиеся в виде гексагональных призм.

Раствор 2 *г* нитрата в 2 *мл* воды добавляют в серебряном тигле к раствору 7 *г* NaOH в 7 *мл* воды. После этого тигель, накрытый серебряной крышкой, нагревают в завинчивающейся подходящей к величине тигля трубке для проведения реакций под высоким давлением в течение 25 час. при 200°. После охлаждения прозрачную щелочь, находящуюся над осадком, спускают, препарат многократно промывают методом декантации, водой, не содержащей двуокиси углерода, затем на фильтровальном тигле без доступа двуокиси углерода из воздуха и отсасывают. Высушивание производят в вакуум-эксикаторе в течение 24 час. над концентрированной H_2SO_4. Для получения хороших кристаллов необходимо соблюдать следующую последовательность. 7 *г* NaOH растворяют в серебряном тигле в 7 *мл* воды, не содержащей двуокиси углерода, и раствору дают охладиться без доступа двуокиси углерода. Затем по каплям добавляют при помешивании раствор 2 *г* нитрата в 2 *мл* воды, не содержащей двуокиси углерода. После нагревания раствор медленно охлаждают.

Свойства. Прозрачные гексагональные иголочки, величина которых увеличивается в зависимости от повышения порядкового номера лантанидов. Равным образом и растворимость в концентрированном NaOH возрастает по мере повышения порядкового номера элемента.

Литература. Fricke R., Seitz A., Z. anorg. Chem., 254, 107 (1947).

ОКСИФТОРИД ЛАНТАНА

$LaOF$

$$La_2O_3 + LaF_3 = 3LaOF$$
$$325{,}84 \quad 195{,}92 \quad 521{,}76$$

Смесь La_2O_3 и LaF_3 в стехиометрическом соотношении хорошо растирают и нагревают в платиновой лодочке в высоком вакууме приблизительно до 900°. Примерно через 36 час. при названной температуре происходит полное превращение исходных веществ в LaOF.

LaOF кристаллизуется по типу $C1$ (тип CaF_2)

Литература. Klemm W., Klein H. A., Z. anorg. Chem., 248, 167 (1941).

СУЛЬФИД ЛАНТАНА

La_2S_3

$$2LaCl_3 + 3H_2S = La_2S_3 + 6HCl$$
$$490{,}58 \quad 102{,}27 \quad 374{,}04 \quad 218{,}82$$

I. La_2O_3 взвешивают в фарфоровой лодочке и подвергают хлорированию в кварцевой трубке в токе смеси газообразных S_2Cl_2 и хлора, получаемой путем пропускания хлора через промывную склянку, наполненную S_2Cl_2 и

стоящую в воде, нагретой до 30—40°. При навеске 1—2 *г* это хлорирование заканчивается приблизительно через 5 час. При этом температуру медленно повышают от 400° до точки, находящейся приблизительно на 20° ниже точки плавления соответствующего хлорида*. Следует избегать плавления хлорида; в противном случае H_2S будет взаимодействовать с хлоридом лишь на поверхности. После охлаждения до 150° остатки хлора и S_2Cl_2 вытесняют двуокисью углерода и через трубку пропускают H_2S. Сероводород, полученный в аппарате Киппа из FeS и HCl и подвергнутый промыванию пропусканием через растворы KHS и ацетата хрома (II) и высушиванию над $CaCl_2$ и над P_2O_5, пригоден для получения препаратов, содержащих значительные количества окислов. H_2S первоначально конденсируют в ловушке, охлаждаемой кашеобразной смесью сухого льда со спиртом.

Чтобы конденсированный до жидкого состояния H_2S можно было испарять и при этом удобно регулировать скорость испарения, пользуются описанным А. Симоном [Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 568 (1927)] криостатом с жидким аммиаком в качестве жидкости для кипячения и спиртом в качестве жидкости для наполнения бани (см. также гл. I, стр. 35 и след.).

Для сульфирования сначала нагревают хлорид в течение нескольких часов до 500—600° и затем на ночь повышают температуру до 600—700°. Скорость тока H_2S составляет 1 пузырек в секунду. После этого нагревают исходный материал еще в течение нескольких часов до 800—1000° и дают продукту охладиться в токе H_2S**.

II. При другом методе получения исходным продуктом является перекристаллизованный гидрат сульфата, и из него с учетом указанной Брилем температуры разложения получают безводный сульфат. Сульфирование проводят методом, аналогичным методу получения хлорида. Однако переработка сульфата более затруднительна, препараты в большинстве случаев содержат в большем или меньшем количестве La_2O_2S.

* Точки плавления понижаются, начиная от $LaCl_3$ (около 860°) до $TbCl_3$ (около 600°), и затем снова повышаются до $LuCl_3$ (около 900°). Ниже 700° плавятся хлориды самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия и иттрия. Хлориды этих элементов получают путем обезвоживания гидратов в токе HCl. См. получение $LaCl_3$. Относительно точек плавления см. [Jantsch G. u. et al. Z. anorg. Chem., 185, 63 (1930)].

** По этой методике могут быть получены сульфиды всех редкоземельных металлов, включая скандий и иттрий. Y_2S_3 и Er_2S_3 могут быть получены только из хлоридов. Из сульфатов образуются Me_2O_2S.

Свойства. Светложелтые или светлооранжевые непрозрачные гексагональные столбики, особенно чувствительные к действию следов влаги. D^{25} 4, 86.

Все сульфиды редкоземельных элементов интенсивно окрашены.

Литература. I. Klemm W., Meisel K., v. Vogel H. U., Z. anorg. Chem., **190**, 123 (1930).
II. Brill O., Z. anorg. Chem., **47**, 464 (1905).

ДВУСЕРНИСТЫЙ ЛАНТАН (ДИСУЛЬФИД ЛАНТАНА)

La_2S_4

$$\underset{566,05}{La_2(SO_4)_3} + 12H_2S = \underset{406,10}{La_2S_4} + \underset{352,77}{11S} + \underset{216,24}{12H_2O}$$
$$\underset{409,08}{}$$

$La_2(SO_4)_3$ нагревают при 580—600° в токе H_2S, высушенного над $CaCl_2$ и P_2O_5 при пропускании 1 пузырька в секунду. 2—3 *г* сульфата переходят в течение 16 час. в дисульфид. При более низких температурах реакция протекает слишком медленно, а выше 620° уже начинается разложение La_2S_4 с выделением La_2S_3 и серы.

Свойства. Вещество буро-желтого цвета, представляет собой полисульфид. При разложении с концентрированной соляной кислотой выделяется H_2S_2.

Из числа редкоземельных элементов до сих пор получены полисульфиды только лантана, церия и празеодима.

Литература. Biltz W., Z. anorg. Chem., **71**, 427 (1911); Ber. dtsch. chem. Ges., **41**, 3341 (1908).

ОКСИСУЛЬФИД ЛАНТАНА

La_2O_2S

$$\underset{566,05}{La_2(SO_4)_3} + 12H_2 = \underset{341,91}{La_2O_2S} + 10H_2O + 2H_2S$$

При восстановлении $La_2(SO_4)_3$ водородом при 800° получают La_2O_2S.

La_2O_2S применяется для получения светящихся масс, чувствительных к инфракрасным лучам.

Литература. Pitha J. J., Smith A. L., Ward R., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1870 (1947).

СУЛЬФАТ ЛАНТАНА, ОКСИСУЛЬФАТ ЛАНТАНА

$La_2(SO_4)_3$; $La_2O_3 \cdot SO_3$

$$\underset{325,84}{La_2O_3} + 3H_2SO_4 = \underset{566,05}{La_2(SO_4)_3} + 3H_2O =$$
$$= La_2O_3 \cdot SO_3 + 2SO_3 + 3H_2O$$
$$\underset{405,91}{}$$

La_2O_3 растворяют в платиновом тигле в концентрированной соляной кислоте и выпаривают с концентрированной H_2SO_4 при 360°. Полученный кислый сульфат нагревают до постоянного веса при 480°. При этом образуется нейтральный $La_2(SO_4)_3$. При дальнейшем нагревании в пределах 950 — 1050° образуется основной сульфат $La_2O_3 \cdot SO_3$.

При нагревании выше 1200° образуется La_2O_3.

Сульфаты всех лантанидов, включая сульфат иттрия, при температурах между 450 и 600° переходят из кислых в нейтральные. Температуры разложения основных сульфатов понижаются, начиная от 1150° для лантана до 900° для иттербия.

Основные сульфаты образуют игловидные кристаллы, псевдоморфные с кристаллами нейтральных сульфатов. Они нерастворимы в воде и разбавленных кислотах, растворимы в горячей концентрированной соляной кислоте или в серной кислоте.

Литература. Brill O., Z. anorg. Chem., **47**, 464 (1905).

СУЛЬФАТ ПРАЗЕОДИМА

$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

При прибавлении к нейтральному или почти нейтральному раствору $Pr_2(SO_4)_3$ приблизительно трех четвертей по объему спирта почти количественно выпадают кристаллы $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Этот метод дает возможность без выпаривания довольно быстро и в изобилии выделить обратно также сульфаты и других редкоземельных металлов из их растворов.

Свойства. Мол. вес 714,14. Светлозеленые листочки с шелковистым блеском. В 100 *г* воды при 20° растворяются 12,7 *г* сульфата празеодима.

Литература. Biltz W., Z. anorg. Chem., **71**, 429 (1911).

СУЛЬФАТ ЕВРОПИЯ (II)

$EuSO_4$

$$2EuCl_3 + Zn = 2EuCl_2 + ZnCl_2$$
$$516{,}8 \quad 65{,}4 \quad 445{,}8 \quad 136{,}3$$
$$EuCl_2 + H_2SO_4 = EuSO_4 + 2HCl$$
$$222{,}9 \quad 98{,}1 \quad 248{,}1 \quad 73{,}0$$

3,5 *г* Eu_2O_3 растворяют в 5,4 *мл* 6 н. раствора HCl и разбавляют примерно до 200 *мл* (приблизительно 0,1 *М* раствор по содержанию европия и HCl). Через редуктор Джонса (высотой 40 *см* и диаметром 2 *см*), наполненный крупнозернистым амальгамированным (1%-ным) порошком цинка, с зернами величиной 0,5—1 *мм*, пропускают 200 *мл* 0,1 н. HCl. Выходная трубка редуктора погружена в 50 *мл* 8 *М* раствора H_2SO_4, находящегося в стакане емкостью 600 *мл*, накрытом бумажным кружком. В стакан пропускают двуокись углерода для вытеснения воздуха. Затем через редуктор медленно со скоростью приблизительно 2 *мл* в минуту приливают раствор $EuCl_3$. После этого содержимое редуктора промывают 150 *мл* 0,1 н. раствора HCl. Сначала образуется легкий, как перо, волосообразный белый осадок α-модификации сульфата европия. Смесь в атмосфере двуокиси углерода нагревают до 80°, причем α-форма превращается в устойчивую β-форму, которая оседает на дно в виде плотной кристаллической массы. В противоположность α-форме β-форма лишь в незначительной степени растворима в разбавленной серной кислоте. После охлаждения до комнатной температуры белый $EuSO_4$ отфильтровывают, промывают разбавленной соляной кислотой и несколькими миллилитрами метанола, содержащего HCl. Во время фильтрования пропускание двуокиси углерода является уже излишним. Продукт может быть подвергнут высушиванию на воздухе при 75°. При этом получают 99,7%-ный $EuSO_4$ с выходом 90%.

Свойства. Белый микрокристаллический порошок. D^{25} 4,98. Изоморфен с $SrSO_4$ и $BaSO_4$; плохо растворим в воде.

Литература. Cooley R. A., Yost D. M., Stone H. W., in Fernelius W. C., Inorg. Syntheses, v. II, New York, London, 1946, p. 70; McCoy H. N., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1756 (1935).

СУЛЬФАТ ИТТЕРБИЯ (II)

$YbSO_4$

$YbSO_4$ получают электролитическим восстановлением $Yb_2(SO_4)_3$. Он применяется, в частности, для выделения в чистом виде иттербия из смеси иттриевых земель.

Применяемая для получения его смесь окислов не должна содержать, кроме редких земель (иттриевых земель), никаких посторонних металлов, которые образовали бы при электролизе амальгамы, снижающие перенапряжение, необходимое для восстановления трехвалентного иттербия до двухвалентного. Окислы редкоземельных металлов превращают путем упаривания с H_2SO_4 в сульфаты и после этого растворяют в холодной воде. Электролит содержит на каждый литр 120 *г* сульфатов и 50 *г* концентрированной H_2SO_4. В толстостенном стакане *1*, показанном на рис. 249, дно покрыто дважды перегнанной самой чистой ртутью на высоту 1 *см*. Ртуть соединена никелевым контактом *2*, с отрицательным полюсом. Анодом служит угольный стержень *3*, погруженный в наполненный разбавленной H_2SO_4 глиняный стакан *4*. Для получения более значительных количеств $YbSO_4$, не допуская плотного покрытия катода осадком, необходимо воспользоваться мешалкой *5*, которая приводит в движение как поверхность ртути, так и находящуюся над ней жидкость. Сосуд охлаждают проточной водой, чтобы температура электролита ни в коем случае не превышала 20°. При напряжении 72 *в* и при плотности тока 0,05 *а* на 1 $см^2$ (для стакана диаметром 10 *см*—от 4 до 4,5 *а*) через несколько минут после включения тока можно

наблюдать зеленое окрашивание, свидетельствующее о протекающем процессе восстановления. Применять более высокую плотность тока не рекомендуется, так как образование кристаллов $YbSO_4$ не должно протекать слишком быстро во избежание чрезмерной адсорбции ионов посторонних редкоземельных металлов, например тулия, лютеция и др. Через 2—3 часа

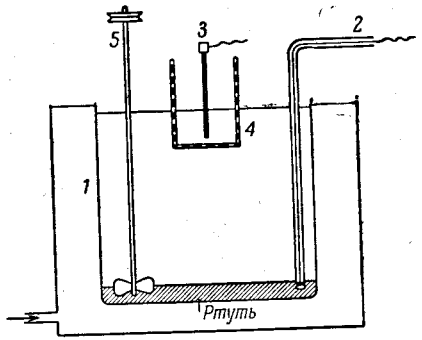


Рис. 249. Электролитическое получение сульфата иттербия (II).

1—толстостенный стакан; *2*—никелевый контакт; *3*—угольный стержень; *4*—глиняный стакан; *5*—мешалка.

$YbSO_4$ покрывает катод рыхлым слоем на высоту 2—3 *см*. После этого электролиз прерывают, так как выход по току при покрытом катоде сильно понижается и реакция восстановления уже не наблюдается. Осадок $YbSO_4$ быстро отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают водой, сильно утрамбовывают пестиком и хорошо отсасывают. Эту операцию необходимо проводить быстро, так как теплота окисления $YbSO_4$ обусловливает значительное повышение температуры и $YbSO_4$, соответственно $Yb_2(SO_4)_3$ переходит при этом в раствор. Осадок растворяют в разбавленной азотной кислоте и после нейтрализации осаждают щавелевой кислотой. Полученная путем прокаливания оксалата окись содержит еще некоторое количество сульфата.

Из электролита со значительно уменьшившимся содержанием иттербия можно, продолжая электролиз, выделить при помощи $SrSO_4$ еще дополнительное количество $YbSO_4$ вследствие внедрения этой соли в кристаллы изоморфного $SrSO_4$. Для этого применяют растворы электролита с 0,5%-ным содержанием H_2SO_4 и начинают добавлять $SrSO_4$ через 1 час после включения тока. Из 3 *г* $SrCO_3$ путем очень быстрой нейтрализации точно вычисленным количеством H_2SO_4 получают жидкость, в которой $SrSO_4$ находится как раз в стадии медленного выделения из раствора; эту жидкость тотчас же вливают в электролит. Этот процесс повторяют еще два раза, причем между отдельными прибавками должен протекать 1 час. Через 4—5 час. осадок отфильтровывают и промывают. Путем внедрения $YbSO_4$ в кристаллы $SrSO_4$ двухзарядный ион иттербия предохраняют от окисления до трехзарядного. При прокаливании кристаллов $SrSO_4$—$YbSO_4$ на воздухе иттербий переходит в трехвалентное состояние. Прокаленный продукт размешивают с концентрированной соляной кислотой на водяной бане и растворяют Yb_2O_3 и небольшое количество $SrSO_4$; последний снова выделяют в большей его части обратно действием разбавленной H_2SO_4 при 12-часовом стоянии на холоду. Осаждение иттербия из щавелевой кислоты осуществляют, как было указано выше.

Путем электролитического удаления иттербия одновременно достигают в остающемся растворе особенно благоприятного накопления тулия и лютеция. По этому же методу могут быть выделены из смеси редкоземельных элементов европий и самарий после переведения их в $EuSO_4$ и $SmSO_4$.

Свойства. Мол. вес 269.10. $YbSO_4$ изоморфен с $SrSO_4$; ионы двухвалентного иттербия окрашены в зеленый цвет; они окисляются водой с образованием ионов трехвалентного иттербия и с выделением водорода. Растворимость в разбавленной H_2SO_4 составляет: в 1%-ной H_2SO_4 (0.2 н.) 4 *г* $YbSO_4$ в 1 *л*; в 5%-ной H_2SO_4 (1 н.) 8 *г* $YbSO_4$ в 1 *л*; в 12,5%-ной H_2SO_4 (2,5 н.) 20 *г* $YbSO_4$ в 1 *л*.

Литература. Brukl A., Z. angew. Chem., **50**, 25 (1937); Brukl A., Z. angew. Chem., **49**, 159 (1936); Kapfenberger W., Z. anal. Chem., **105**, 199 (1936); Marsh J. K., J. Chem. Soc. (London), 1937, 1367.

ОЧИСТКА ИТТЕРБИЯ, САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ ПУТЕМ ПЕРЕВЕДЕНИЯ ИХ В АМАЛЬГАМЫ

Этот процесс проводят в соответствии с уравнением $Yb^{3+} + 3Na\,(амальгама) = Yb\,(амальгама) + 3Na^+$. Этот метод применяют как для весьма эффективной очистки уже заранее обогащенного иттербия (I), так и для выделения иттербия из смеси соседних редкоземельных металлов, а также для очистки последних от примесей иттербия (II).

I. Приблизительно 97%-ную Yb_2O_3 (остальные 3% составляют иттриевые земли), полученную по методу переведения ее через $YbSO_4$, описанному на стр. 529, растворяют на водяной бане в уксусной кислоте, на что необходимо затратить несколько часов времени. Раствор упаривают до кристаллизации. 107 *г* ацетата иттербия растворяют в литровой колбе при кипячении в 133 *мл* воды. Горячий раствор хорошо встряхивают с 250 *мл* 0,5%-ной амальгамы

(125% теоретически необходимого количества натрия). Уже через 2 мин. реакция $Yb^{3+} + 3Na(Hg) = Yb(Hg) + 3Na^+$ заканчивается. Для предотвращения образования гидроокиси в результате частичного разложения воды амальгамой натрия с образованием NaOH добавляют во время реакции 3 *мл* уксусной кислоты. Не рекомендуется встряхивать смесь до полного использования натрия, так как в этом случае часть иттербия легко может снова перейти в раствор с образованием ионов иттербия (II) и с позеленением водного слоя. Содержание иттербия в амальгаме не должно увеличиваться выше приблизительно 1%; в противном случае наступит затвердевание. Амальгаму отделяют от раствора и очищают двукратным промыванием водой для удаления ацетата. При этом 1—2% амальгамы разлагаются. Промытую амальгаму обрабатывают теоретическим количеством разбавленной соляной кислоты, чтобы прореагировал избыток натрия. Незначительное количество иттербия, переходящее при этом в раствор, осаждают раствором едкого натра. После этого амальгаму встряхивают с избытком соляной кислоты до начала образования каломели. Осадок гидроокиси, полученной при первом экстрагировании, добавляют к раствору хлорида, последний упаривают до образования сиропа и выделившийся NaCl отфильтровывают. После разбавления иттербий осаждают в виде оксалата, прокаливают и получают таким образом спектроскопически чистую Yb_2O_3 с выходом больше 90%.

К оставшемуся после первого экстрагирования раствору ацетата добавляют после прибавления 3 *мл* уксусной кислоты дополнительно еще 83 *мл* натриевой амальгамы, и смесь обрабатывают, как было указано выше. Маточный раствор обрабатывают для извлечения гидроокиси; ее можно после растворения в уксусной кислоте снова ввести в реакцию.

II. При желании возможно полнее экстрагировать иттербий из смеси иттриевых земель, необходимо раствор встряхивать с амальгамой натрия до двадцати раз и многократно очищать водный слой от образующегося ацетата натрия, который в большой концентрации приостанавливает течение реакции. По этому методу Маршу удалось снизить содержание иттрия в препарате лютеция до 0,0033%.

По совершенно аналогичной методике можно получать в самом чистом виде также и соединения самария и европия. Причина преимущественного образования амальгамы этих простых веществ объясняется тем, что в амальгамах европий и иттербий полностью, а самарий частично образуют двухзарядные ионы.

Литература. Marsh J. K., J. Chem. Soc. (London), **1942**, 398, 523; **1943**, 8, 531; Moeller T., Kremers H. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., **17**, 798 (1945).

СЕЛЕНИД ЛАНТАНА, ПОЛИСЕЛЕНИД ЛАНТАНА

La_2Se_3; La_2Se_4

$$\underset{325,84}{La_2O_3} + 3\underset{242,94}{H_2Se} = \underset{514,72}{La_2Se_3} + 3\underset{54,06}{H_2O}$$

I. Для получения La_2Se_3 или La_2Se_4 окись лантана или хлорид лантана обрабатывают при высокой температуре селеноводородом.

В кварцевой трубке, нагреваемой электрической печью, находится лодочка с La_2O_3. Перед этой лодочкой помещают несколько лодочек с селеном, которые нагревают горелкой Бунзена до такой степени, что селен медленно переходит в газообразное состояние. Через всю установку пропускают тщательно очищенный водород. После почти 5-часовой обработки при медленном повышении температуры от 600 до 1000° получают количественный выход La_2Se_4.

Из полиселенида получают La_2Se_3 после 30—60-минутного нагревания в высоком вакууме до 600—800°. При этом препарат должен находиться в фарфоровой или корундовой лодочке, так как с кварцем образуются окись редкоземельного металла и $SiSe_2$.

Подобным же путем получают Ce_2Se_4, а также и Pr_2Se_4. Неодим образует только $Nd_2Se_{3,5}$. Прочие редкоземельные металлы не образуют никаких полиселенидов. Для получения их селенидов рекомендуется применять реакцию хлоридов редкоземельных металлов с H_2Se.

II. Селенид лантана можно получить путем его синтеза из элементов при нагревании компонентов в стехиометрическом количественном соотношении в корундовом тигле, помещенном в запаянную кварцевую трубку.

Свойства. Кирпично-красное вещество, нерастворимое в холодной и в кипящей воде; с разбавленными кислотами вступает в бурную реакцию с выделением H_2Se; на влажном воздухе через несколько дней происходит незначительное разложение D^{20} 6,19.

Литература. Klemm W., Koczy A., Z. anorg. Chem., **233**, 86 (1937).

ХАЛЬКОГЕНИДЫ ЕВРОПИЯ (II)

EuS, EuSe, EuTe

$$\underset{222,9}{EuCl_2} + \underset{32,1}{S}\ (\underset{79,0}{Se};\ \underset{127,6}{Te}) + \underset{2,0}{H_2} =$$
$$= EuS\ (EuSe;\ EuTe) + \underset{72,9}{2HCl}$$
$$\underset{184,1}{\quad} \quad \underset{231,0}{\quad} \quad \underset{279,6}{\quad}$$

К $EuCl_2$ (см. стр. 525) прибавляют, не вынимая его из лодочки, в которой он был полу-

чен, многократный избыток серы, соответственно селена или теллура. Затем смесь в быстром токе очищенного водорода нагревают сначала в течение нескольких часов при температуре, повышаемой до 600°. В течение этой фазы протекает реакция образования халькогенида. Для удаления присутствующего, кроме халькогенида, избытка серы, селена или теллура продукт нагревают в токе водорода в течение многих часов при 820°. При более высоких температурах препараты сплавляются и прочно спекаются со стенками сосудов.

Свойства. Черное, соответственно темноокрашенное вещество; ионные соединения кристаллизуются по типу поваренной соли. Радиус иона европия (II) при его соединении с двухвалентными анионами всего на 0,03 Å меньше радиуса иона стронция.

Литература. Klemm W., Senff H., Z. anorg. Chem., 241, 259 (1939).

НИТРИД ЛАНТАНА
LaN

$$La + {}^1/_2N_2 = LaN$$
$$138{,}92 \quad 14{,}01 \quad 152{,}93$$

Металлический лантан измельчают в токе азота в опилки, отделяют от него при помощи магнита частицы железа и нагревают в токе очищенного азота. Азотирование протекает при температуре красного каления медленно, и при этом не наблюдается, как в случае церия, самопроизвольного раскаливания. В течение 15 мин. к металлу присоединяются около 4,4% азота, в течение 30 мин.—около 6,0% азота (формула LaN соответствует содержанию 9,18% азота). Через 2,5 часа реакция доходит до конца.

Свойства. Черный порошок на влажном воздухе выделяет аммиак. Кристаллизуется по типу NaCl.

Литература. Neumann B., Kröger C., Haebler H., Z. anorg. Chem., 207, 148 (1932); Muthmann W., Kraft K., Liebigs Ann., 325, 274 (1902); Jandelli A., Botti E., Atti Accad. Lincei, (6) 25, 129 (1937).

НИТРАТ АММОНИЯ-ЦЕРИЯ (IV)
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$

Очищенную от примеси ThO_2 не слишком сильно прокаленную смесь окислов редкоземельных металлов с содержанием 40—50 *г* CeO_2 растворяют в концентрированной горячей азотной кислоте с добавлением H_2O_2, после чего обычно остается лишь незначительный остаток. Раствор разбавляют равным объемом воды, фильтруют через стеклянный пористый фильтр и определяют путем титрования содержание церия (IV). После добавления теоретического количества NH_4NO_3 раствор упаривают на водяной бане до начала кристаллизации, охлаждают, отделяют центрифугированием оранжево-красные кристаллы от маточного раствора или отфильтровывают их через стеклянный фильтр, промывают азотной кислотой и высушивают при 100° до тех пор, пока избыток азотной кислоты не испарится. Для получения второй фракции маточный раствор снова упаривают; дальше поступают, как было указано выше. Первая фракция содержит более 99% $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, вторая фракция содержит приблизительно 99%. Для перекристаллизации 100 *г* соли растворяют в 270 *мл* горячей концентрированной азотной кислоты, добавляют 10—30 *г* NH_4NO_3, затем раствор охлаждают в ледяной воде, центрифугируют и высушивают в течение 1,5 часа при 110°. См. также получение препарата CeO_2 наивысшей очистки.

Свойства. Мол. вес 548,26. Моноклинные оранжево-красные кристаллы; растворимость при 25° 141 *г*; при 80° 227 *г* в 100 *мл* воды. Мало растворим в холодной, сравнительно хорошо растворим в горячей азотной кислоте. В спирте растворим с образованием темнокрасного, в эфире в присутствии азотной кислоты—с образованием красно-желтого раствора.

Литература. Smith G. F., Sullivan V. R., Frank G., Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 8, 449 (1936); Barbieri C., 1907, I, 1529.

КАРБОНАТ ЕВРОПИЯ (II)
$EuCO_3$

$$EuSO_4 + Na_2CO_3 = EuCO_3 + Na_2SO_4$$
$$248{,}1 \quad 106{,}0 \quad 212{,}0 \quad 142{,}1$$

К 300 *мл* бурно кипящего, не содержащего кислорода раствора, по отношению к Na_2CO_3 1 н. концентрации, а по отношению к NaOH 0,4 н. концентрации (12,6 *г* $NaHCO_3$+10,8 *г* NaOH), постепенно добавляют 5 *г* $EuSO_4$. Через короткое время после этого смесь темнеет. При дальнейшем кипячении темный цвет исчезает и образуется лимонно-желтый плотный кристаллический осадок $EuCO_3$. $EuCO_3$ отфильтровывают и его можно при 75° подвергнуть на воздухе высушиванию. Получают почти 100%-ный продукт с выходом 90%.

При получении более значительных количеств $EuCO_3$ первую часть образовавшихся сульфатных ионов удаляют декантированием, после чего снова добавляют Na_2CO_3 и NaOH.

Литература. Cooley R. A., Yost D. M., Stone H. W. в Fernelius W. C., Inorg. Syntheses, vol. II, New York, London, 1946, p. 71.

РАЗДЕЛ 22

ТИТАН, ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ, ТОРИЙ

П. ЭРЛИХ

ТИТАН
Ti

В связи со значительным сродством, проявляемым титаном по отношению к очень многим элементам, получение этого металла весьма затруднительно. Прежде всего кислород, азот и углерод растворяются в значительных количествах в металлической фазе титана и обусловливают своим присутствием даже в виде незначительных примесей ломкость металла на холоду. Удалить их не удается ни химическим путем, ни путем спекания, ни путем плавления в высоком вакууме. Таким образом, сравнительно легко осуществляемая реакция TiO_2+Ca(I) приводит даже при самых тщательных условиях ее проведения к получению лишь 98%-ного металла.

Поэтому чистый металл, который отличается пластичностью на холоду, может быть получен главным образом только при применении методов, основанных на переработке галогенидов. Однако при проведении реакций K_2TiF_6 или Na_2TiF_6 с натрием (II) и $TiCl_4$ с натрием (III) возникает затруднение, заключающееся в том, что металл в большинстве случаев получается в пористом состоянии или в виде чешуек и при выщелачивании из соответствующих галогенидов щелочных металлов снова подвергается окислению. В этом случае он может быть использован лишь в качестве исходного материала для получения чистого металла по методу наращивания.

При строгом соблюдении целого ряда предосторожностей удается, однако, уже и в этом случае получить чистый металл, поддающийся обработке на холоду. По так называемому «магниевому методу Кроля» (IV) реакция $TiCl_4+Mg$ проводится в настоящее время как в лаборатории, так и в технике.

Получение титана высшей степени чистоты (с примесью лишь 0,03% углерода и около 0,006% азота) можно достигнуть при применении изящного метода наращивания по Аркелю—Де-Буру (V), который основан на термическом разложении иодистого титана при 1100—1500°.

I. ПОЛУЧЕНИЕ СЫРОГО МЕТАЛЛА ИЗ ЕГО ОКИСИ И КАЛЬЦИЯ

$$\underset{79,90}{TiO_2} + \underset{80,16}{2Ca} = \underset{47,90}{Ti} + \underset{112,16}{2CaO} -$$

При получении сырого металла для его очистки по методу наращивания можно для упрощения осуществлять синтез в особом автогенно-сваренном тигле.

Этот тигель состоит из прокаленной при 1000° в атмосфере влажного водорода (для лучшего удаления фосфора и углерода) трубки из нержавеющей стали V2A или из стали с малым содержанием углерода с приваренным к этой трубке дном; при трубках диаметром до 25 *мм* толщина стенок может не превышать 1 *мм*. Соответствующий второй тигель длиной 40—60 *мм*, точно подходящий по размеру к первому тиглю, после внесения в первый загрузки ударами молотка плотно вставляют в первый тигель, стараясь по возможности уменьшить вредное, наполненное воздухом пространство между обоими тиглями. Его края должны заканчиваться как можно ближе к краям первого тигля. В этом случае приваривать края обоих тиглей друг к другу следует без применения сварочного прутка; при этом нижнюю часть тигля, заполненную засыпанной в него смесью, охлаждают водой.

Путем подбора более длинных трубок при той же самой загрузке или путем создания приваренного бортика у края внешнего тигля можно добиться, чтобы при сварке проникновение газов во внутреннюю часть баллона было практи-

чески полностью предотвращено. Рекомендуется для защиты от взрыва и главным образом для укрепления боковых стенок баллона надвигать на него подходящую открытую с обоих концов защитную трубку из того же самого материала. Во избежание перегорания нагревание производят в фарфоровой трубке в атмосфере водорода; в крайнем случае достаточно при нагревании на воздухе нанести на трубку слой алюминиевой бронзы, чтобы воспрепятствовать чрезмерно быстрому окислению трубки.

По окончании реакции баллон открывают лишь после полного его охлаждения. При этом необходимо позаботиться о том, чтобы при наклонном положении баллона во время его вскрытия при помощи напильника в тигель не попали железные опилки. Продукт реакции в большинстве случаев удается отделить ударами молотка; при этом рекомендуется прочно зажать баллон в тиски. Другой способ заключается в распиливании тигля по длине и в снятии с него кожуха из листовой стали.

Для того чтобы при реакции не образовался кремний, соответственно силицид, которые в дальнейшем при проведении наращивания могли бы перейти вместе с металлом в титановый стержень, необходимо пользоваться чистой, не содержащей кремния и хорошо высушенной двуокисью титана. Далее необходимо проводить процесс восстановления при помощи перегнанного кальция; полезно добавлять перегнанного натрия. Например, при восстановлении смеси 25 *г* TiO_2 40 *г* кальция и 20 *г* натрия выход достигает приблизительно 13 *г* сырого титана (содержащего около 90% металла). Для окончательного восстановления двуокиси титана достаточно нагревать баллон в продолжение 20 мин. до 1000°. После охлаждения и вскрытия трубки продукт реакции, предварительно измельченный на куски величиной с горошину, промывают спиртом, водой и соляной кислотой все более повышающейся концентрации. После промывания до исчезновения реакции на хлор продукт реакции обезвоживают спиртом и высушивают при 110°.

Получение по этому методу титана, поддающегося обработке при нагревании (до температуры >200°), описано Кролем.

Чистую двуокись титана (770 *г*) перемешивают со стружками перегнанного кальция (770*г*) и со сплавленной и после сплавления растертой в порошок смесью $CaCl_2$—$BaCl_2$ (750*г*/250*г*), и смесь спрессовывают в брикеты, которые доводят до начала реакции в нагреваемой изнутри до температуры выше 700° электрической печи, наполненной 99,2%-ным аргоном. Добавление соли должно умерять интенсивность реакции и, прежде всего, предотвращать образование $CaTiO_3$, который и при вторичном восстановлении устойчив по отношению к действию кальция. При этом последующем восстановлении весьма полезным оказывается применение CaH_2, так как порошкообразный гидрид легко поддается перемешиванию с восстанавливаемой смесью, а водород в «момент выделения» очень хорошо способствует восстановлению будучи сильным восстановителем. Таким образом, из смеси 348 *г* титана (в первую стадию) + + 400 *г* смеси $CaCl_2$ с $BaCl_2$ (3 : 1) +50 *г* кальция + +50 *г* CaH_2 можно получить при одночасовом нагревании до 1000° в атмосфере 99,6%-ного аргона металл с выходом 337 *г*, который после измельчения сильно спекшегося сплава промыванием водой и концентрированной соляной кислотой образует сравнительно однородные зерна.

Относительно конструкции печи см. оригинальную работу. При соответствующих небольших загрузках (20—30 *г* TiO_2) эта методика получения металла может быть осуществлена и без прибавления CaH_2 в последующей стадии восстановления в автогенносваренном баллоне, однако температуру необходимо повышать до 1000° (см. также описание метода II).

По аналогии с получением редкоземельных металлов [F. H. Spedding et al., Ind. Eng. Chem., **44**, 553 (1952)] можно рекомендовать добавлять при восстановлении свободный иод, чтобы благодаря высокой теплоте образования CaJ_2 достигнуть лучшего сплавления металла.

II. ПОЛУЧЕНИЕ СЫРОГО МЕТАЛЛА ИЗ ФТОРИДА И НАТРИЯ

$$\underset{207,89}{Na_2TiF_6} + \underset{91,99}{4Na} = \underset{47,90}{Ti} + \underset{252,0}{6NaF}$$

или

$$\underset{240,10}{K_2TiF_6} + \underset{92,00}{4Na} = \underset{47,90}{Ti} + \underset{116,20}{2KF} + \underset{168,00}{4NaF}$$

Для получения фторотитанатов чистую TiO_2 растворяют при нагревании в избытке 20—40%-ной фтористоводородной кислоты, добавляют к раствору вычисленное количество NaOH, соответственно KOH, выпаривают раствор при 40—60° без перегревания до насыщения и доводят его до кристаллизации. В случае образования калийных солей выпадает моногидрат, который легко может быть перекристаллизован из воды. Уже при нагревании воздушно-сухого препарата до 35° через 2 дня образуется только безводная соль, которая на воздухе при 500° переходит в оксифторид. Na_2TiF_6 кристаллизуется без воды и может быть получена путем многократного переосаждения при обработке спиртом из водного раствора с 99,9%-ной степенью чистоты.

Незначительное содержание воды в воздушно-сухом препарате лишь с большим трудом поддается удалению нагреванием без частично наступающего гидролитического разложения [H. Ginsberg, G. Holder, Z. anorg. Chem., **190**, 407 (1930); **196**, 188 (1931); **201**, 198 (1931); **204**, 225 (1932)].

Na_2TiF_6 может быть по порциям величиной до 1 *кг* восстановлен натрием, взятым с избытком 10% по сравнению с теоретически требуемым количеством. Натрий разрезают на небольшие куски и смешивают с гексафторотитанатом. Баллон после его наполнения подвергают автогенной сварке, так же как и при применении метода I, и нагревают до 1000°. Решающее зна-

чение имеет полнейшее высушивание фторида; в случае недостаточного высушивания могут произойти взрывы.

При применении K_2TiF_6 натрий берут в избытке, превышающем 1%, так как в противном случае образовалось бы слишком много свободного калия, который при вскрытии трубки мог бы повести к самовозгоранию восстанавливаемой массы.

Большой недостаток этого метода заключается в том, что после восстановления смесь необходимо кипятить в течение очень долгого времени и с большим количеством воды, чтобы избавиться от присутствия фтора. Дело в том, что непосредственное промывание соляной кислотой реакционной массы, еще содержащей фтор, невозможно, так как фториды щелочных металлов при взаимодействии с соляной кислотой образуют фтористоводородную кислоту, при действии которой металл переходит в раствор. При кипячении в значительной степени протекает процесс окисления; титан получается часто с примесью более 20% окисла. После обработки водой металл несколько раз подвергают кипячению с раствором едкого натра и затем обрабатывают холодной разбавленной HCl (при применении теплой соляной кислоты много титана переходит в раствор).

III. ПОЛУЧЕНИЕ СЫРОГО МЕТАЛЛА ИЗ ХЛОРИДА И НАТРИЯ

$$\underset{189,73}{TiCl_4} + \underset{92,00}{4Na} = \underset{47,90}{Ti} + \underset{233,84}{4NaCl}$$

При работе с небольшими количествами можно так же, как и при взаимодействии TiO_2+Ca, проводить реакцию в заплавленной стальной трубке. Реакция начинается лишь при красном калении, когда давление пара $TiCl_4$ достигает очень высокой величины. Более значительные массы (500 *г* $TiCl_4$+245 *г* натрия) необходимо поэтому нагревать в толстостенном стальном баллоне с крышкой, уплотненной медной кольцевой прокладкой и тяжелой перекидной гайкой, которая прочно прижимает крышку к сосуду.

Величины давления пара $TiCl_4$ в баллоне могут быть снижены двумя способами: а) прибавление таблетки из $KClO_3$ в смеси с натрием может снизить температуру реакции; для применения продукта реакции в качестве сырого металла незначительное введение кислорода не имеет значения; б) сосуд конструируется таким образом, чтобы в нем наблюдался спад температуры и чтобы только натрий был нагрет до температуры 700—800°.

При не слишком малой загрузке исходных материалов выделяющаяся теплота реакции столь велика, что металл спекается и частично даже доводится до плавления. Путем промывания сначала спиртом (чтобы прореагировало избыточное количество натрия), а затем водой титан очищают от примеси соли и, наконец, обрабатывают холодной разбавленной соляной кислотой. После вторичного промывания водой, спиртом и эфиром металл высушивают в вакуум-эксикаторе. При указанной выше загрузке в 500 *г* $TiCl_4$ получают около 31,5 *г* полусплавленного металла, 4,5 *г* металла в виде тонкого порошка и 71 *г* зерен и кусочков с содержанием титана между 96 и 99,5%. Порошкообразный металл сравнительно легко подвергается окислению.

В качестве сырьевого материала для получения титана методом наращивания этот металл более пригоден, чем продукт, полученный из гексафторотитаната.

При осуществлении технического метода получения титана, по Дегусса, 46 *г* натрия нагревают до 700—800° и в находящийся под жидким натрием слой расплавленной смеси KCl/NaCl (15 *кг*/15 *кг*) пропускают через трубку 85 *кг* $TiCl_4$. При этом образуется металл с содержанием 98 % титана и 2% железа.

IV. МАГНИЕВЫЙ МЕТОД КРОЛЛЯ

$$\underset{189,73}{TiCl_4} + \underset{48,64}{2Mg} = \underset{47,90}{Ti} + \underset{190,46}{2MgCl_2}$$

а) ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛА

Для восстановления $TiCl_4$ магний столь же пригоден, как и натрий; между тем магний имеется в продаже в весьма чистом состоянии и допускает работу с ним на воздухе без каких-либо особых предосторожностей. Реакция магния с $TiCl_4$ проводится в восстановительной печи, подробное устройство которой показано на рис. 250.

Ввиду того что титан, нагретый до высокой температуры, взаимодействует с железом, тигель должен быть по всей высоте реакционной зоны выстлан листовым молибденом толщиной 1,5 *мм*. Расплавленный титан можно сваривать и с молибденом; на токарном станке полученный шов может быть разрезан. $TiCl_4$ при высоких температурах не взаимодействует ни с железом, ни с молибденом; важно только, чтобы ни одна железная часть внутри сосуда не содержала окислов.

Железный тигель *1* с молибденовой футеровкой *2* наполняют 360 *г* самого чистого магния в виде цилиндриков; поверхность их очищают напильником. Затем в тигель вставляют крышку *3*, снабженную капельной воронкой, через которую проходит кальциевый электрод. После

этого из всей аппаратуры удаляют воздух до давления 0,1 *мм* рт. ст. В токе хорошо очищенного аргона в течение 10 мин. между обоими кальциевыми электродами пропускают электри-

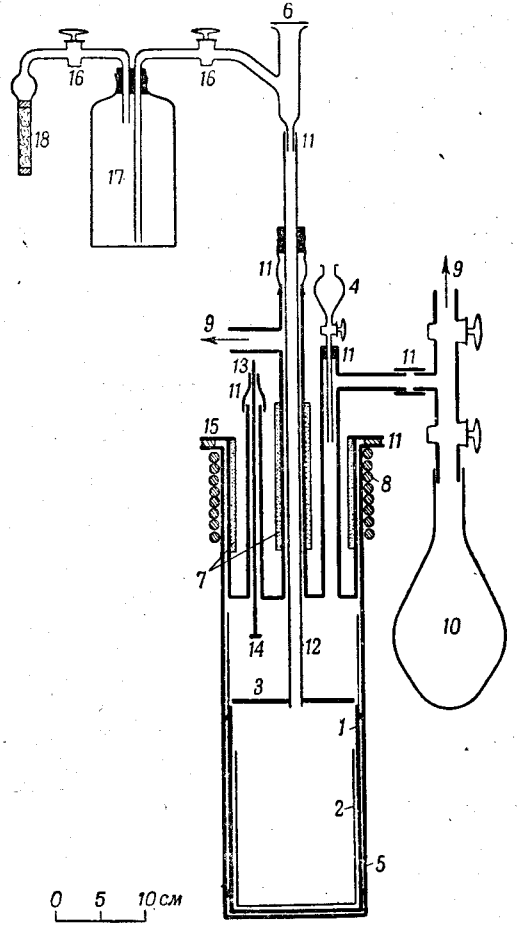


Рис. 250. Получение металлического титана из четыреххлористого титана и магния.

1—железный тигель; *2*—молибденовая футеровка; *3*—крышка из листовой жести; *4*—капельная воронка с $TiCl_4$; *5*—хромоникелевый сосуд; *6*—кварцевое окошечко; *7*—охлаждающие камеры; *8*—свинцовые охлаждающие змеевики; *9*—присоединение вакуума; *10*—резиновая груша для аргона; *11*—уплотнение из резины; *12*—железная трубка для пропускания $TiCl_4$; *13*—электроды; *14*—кальций в палочках; *15*—вставная крышка; *16*—краны; *17*—склянка для $TiCl_4$; *18*—трубка с $CaCl_2$.

ческую дугу. При этом испаряющийся кальций служит поглотителем влаги и посторонних газов. Окончательное высушивание аргона осуществляют путем добавления по каплям небольшого количества $TiCl_4$ из маленькой капельной воронки *4*.

Нагрев нихромовый приемник приблизительно до 700°, из склянки медленно в течение 1,5 часа вводят в реакционную камеру при точном контроле температуры 500 *мл* $TiCl_4$. При этом температура повышается до 1050°. Остающиеся 150 *мл* $TiCl_4$ добавляют очень медленно в продолжение 0,5 часа при постепенном повышении температуры выше точки кипения магния (максимально до 1180°).

Над поверхностью образующихся кусков титана просачивается расплавленный магний и благодаря этому он все время приходит в соприкосновение со свежим $TiCl_4$. Некоторые количества магния и $MgCl_2$ оказываются включенными в выделяющийся титан. Заключительное нагревание железного тигля выше температуры кипения магния имеет своей целью понизить содержание этого металла.

Течение реакции можно наблюдать через кварцевое окошечко *6*. При недостаточно тщательном регулировании притока $TiCl_4$ вводная трубка закупоривается вследствие образования губчатого титана.

После охлаждения в атмосфере аргона реакционный тигель оказывается заполненным белыми кристаллами $MgCl_2$, в которые внедрены крупные куски светлого металлического титана. Этот металл содержит, в свою очередь, включения чрезвычайно мелко раздробленных магния и $MgCl_2$. Сплав титана с магнием в этих условиях не образуется. Лучше всего подвергнуть металлическую массу обработке на токарном станке вплоть до ее мест соприкосновения с молибденовой футеровкой. При этом куски титана оказываются столь прочно закрепленными в массе $MgCl_2$, что с металла без труда удается стачивать стружки. Эти стружки сначала очень осторожно выщелачивают водой и затем обрабатывают избытком разбавленной HCl. Методом декантации около 1% титана отделяется в виде коллоидного титана. Более мелкие кусочки перемалывают во влажном состоянии в шаровой мельнице и обрабатывают отдельно. Они непригодны для получения ковкого титана. Более крупные куски измельчают до крупинок, проходящих через сито с 115 отверстиями на 1 $см^2$. Этот крупный металлический порошок затем снова промывают, отделяют от более мелких частичек и, наконец, обрабатывают горячей концентрированной HCl (1 : 3) до тех пор, пока кислота не окрасится в темно-фиолетовый цвет. Обработка кислотой необходима ввиду того, что частицы металла в процессе их измельчения на поверхности окисляются; в отличие от окислов циркония окислы титана могут быть таким путем удалены. После вторичного промывания сначала холодной 5%-ной соляной кислотой, затем водой и высушивания порошок отделяют магнитом от железа, снова просеивают и, наконец, промы-

вают спиртом и высушивают при 120°. Выход металлического титана составляет 284 *г*, т. е. 95,9% теоретического количества.

Ворнер, соответственно, Уортмен с сотрудниками, видоизменили только что описанный метод в некоторых деталях. Так, ими было предложено работать при пониженном давлении; для этого, однако, необходимо пользоваться сосудом с двойными стенками. Добавление $TiCl_4$ необходимо осуществлять значительно быстрее (80% со скоростью 30—40 *мл/мин*, остальное количество со скоростью 10 *мл/мин*), так, чтобы установилась местная температура в 1500° и чтобы уже через 5 мин. после начала добавления $TiCl_4$ можно было бы прекратить внешнее нагревание. По окончании реакции нагревание должно быть продолжено еще в течение 45 мин. при температуре 900°. Продукт реакции не выщелачивают: $MgCl_2$ и непрореагировавший магний отделяют частью путем отгонки, частью же путем его сплавления и выливания.

б) ПЕРЕПЛАВКА. СООТВЕТСТВЕННО ПОСЛЕДУЮЩЕЕ СПЕКАНИЕ МЕТАЛЛА

Переведение губчатого титана в компактный металл возможно осуществить либо путем сплавления в электрической дуговой печи в высоком вакууме, соответственно в атмосфере тщательно очищенного аргона (99,92%), либо методом спекания при попеременном спрессовывании и нагревании в высоком вакууме (10^{-4} *мм* рт. ст.) до 1000°. Можно также отвальцевать порошок титана на воздухе в сварной стальной коробке в горячем состоянии. Примесь железа к титану оказывается при этом лишь незначительной и может быть легко удалена путем обработки кислотой образовавшейся отвальцованной болванки после удаления оболочки из стального листа. Относительно дальнейших подробностей следует обратиться к приведенной оригинальной литературе.

Полученный таким образом металл при тщательной работе содержит приблизительно 99,8% титана и, кроме того, 0,06% железа, 0,1% кислорода, 0,02% азота и 0,02% $MgCl_2$.

V. МЕТОД НАРАЩИВАНИЯ АРКЕЛЯ—ДЕ-БУРА

$$\underset{555{,}54}{TiJ_4} = \underset{47{,}90}{Ti} + \underset{507{,}64}{2J_2}$$

а) Для получения небольших количеств (около 20—30 *г*) металла по методу наращивания пользуются иодидами. При этом нет необходимости предварительно получать в отдельности эти весьма гигроскопичные соединения. Вполне достаточно обеспечить их промежуточное образование из сырого металла и иода в самом процессе. Полученный из $TiCl_4$+Na сырой титан оказывается наиболее пригодным для проведения этого метода. Окись, нитрид и карбид не вступают во взаимодействие с иодом. Поэтому соответствующие неметаллы остаются в свободном состоянии и не могут сопровождать титан при образовании из него нарастающего стержня. Однако некоторый недостаток этого метода заключается в том, что многие другие металлы (например, цирконий, гафний, торий, ванадий, бор, кремний, а также алюминий и железо при менее высоких температурах раскаленной проволоки) могут также переходить вместе с титаном в состав стержня; при получении сырого металла необходимо поэтому заранее обратить внимание на их отделение.

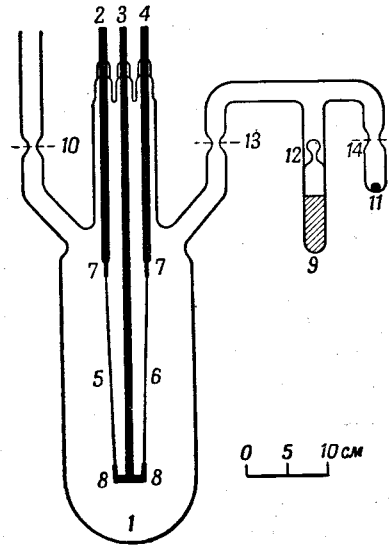


Рис. 251. Получение металлического титана по методу наращивания.

1—груша из стекла пирекс; *2—4*—вольфрамовые стержни, расположенные по отношению друг к другу треугольником; *5, 6*—вольфрамовые нити; *7, 8*—переходные куски вольфрамовой проволоки; *9*—сосуд с иодом; *10, 13, 14*—сужения трубок; *11*— стальной шарик; *12*—разбиваемый клапан.

Груша *1* для термического разложения изготовляется из стекла пирекс (рис. 251). Изготовленные в виде треугольников вольфрамовые стержни *2—4* (диаметром 6 *мм*) впаивают в стекло. Выделение титана происходит на натянутых вольфрамовых нитях (*5, 6*) толщиной 0,04 *мм* и длиной 400 *мм*.

Эти нити нельзя натягивать непосредственно между электродами, так как в противном случае их концы будут оставаться слишком холодными в результате быстрого отвода теплоты через вольфрамовые стержни и титан не будет выделяться при такой низкой температуре. Это привело бы к тому, что спустя некоторое время протекания процесса контакт был бы при самой незначительной механической тряске прерван в результате повышения веса раскаленной части. Поэтому в критические места для укрепления нити вставлены переходные куски *7,8* из постепенно утончающихся вольфрамовых проволок. Проще всего применить кольцо из проволоки диаметром 1 *мм*, зажатое в щель, прорезанную в подводящем ток стержне; к этому стержню, в свою очередь, прикреплено кольцо из проволоки диаметром 0,2 *мм*, к которому подвешена нить накала.

40 *г* сырого титана помещают в грушу *1*; в эвакуированном сосуде *9* находится 12 *г* иода. После эвакуирования воздуха из груши до давления $<10^{-3}$ *мм* рт. ст. металл нагревают для удаления из него газа приблизительно до 500°. При этом одновременно весь стеклянный прибор (за исключением сосуда с иодом *9*, который остается холодным) высушивают при непрерывном действии насоса и при нагревании голым пламенем горелки. Когда в приборе снова образуется достаточно высокий вакуум, доводят также и вольфрамовые нити при определенной начальной силе тока (около $^1/_4 a$) до «черной температуры», достигающей 1400° и определяемой оптическим пирометром. После охлаждения трубки и запайки ее около суженного места *10* в прибор пропускают иод из сосуда *9*; это достигается путем разбивания при помощи электромагнита стеклянного клапана *12* ударом стального шарика *11*. Введенный таким образом иод соединяется с частью титана при 200° с достаточной скоростью, временами даже с появлением пламени. После запайки суженной части трубки в месте сужения *13* сосуд нагревают в печи до 550°, вольфрамовую нить *5* доводят до накала при том же самом токе, какой был указан выше; при этом пирометр вследствие наличия окрашенных паров показывает более низкую кажущуюся температуру, которую необходимо поддерживать на протяжении всего процесса. Этого достигают повышением тока по мере наращивания слоя титана.

Устанавливающиеся равновесные состояния в значительной степени зависят от температуры, при которой был получен сырой металл. При температуре печи $<250°$ образуется TiJ_4, разлагающийся на горячей нити в соответствии с указанным выше уравнением. При более высоких температурах TiJ_4 вступает во взаимодействие с дополнительным количеством сырого титана с образованием TiJ_2, который отличается значительно более низким давлением пара. Лишь при температуре выше 500° это давление становится столь высоким, что на нити накала снова начинается заметное отложение титана. В титане, отлагающемся при более высокой температуре печи, уже не удается установить присутствие примеси железа.

По мере наращивания титана возможные остатки газа в груше связываются (так, например, часто образуется небольшое количество нитрида). Если после этого через некоторое время будет выключена первая нить накала и нагрета вторая вольфрамовая нить *6*, то на ней при этих условиях будет отлагаться совершенно чистый титан. При этом благодаря постепенному наращиванию титана ток должен быть повышен до 200 *а*, когда стержень достигнет толщины 5 *мм*. Для этого потребуется приблизительно 24 часа; при работе с сырым титаном, полученным из гексафторотитаната, процесс наращивания протекает медленнее.

Во время протекания процесса нагревание печи может быть постепенно совершенно выключено, так как нарастающий стержень титана будет излучать достаточное количество теплоты, чтобы поддерживать температуру во всем пространстве печи. К самому концу процесса приходится иногда даже производить охлаждение воздухом.

В тех случаях, когда для получения сырого металла был применен чистый исходный металл, гладкий титановый стержень, полученный по этому методу, является почти абсолютно чистым, так как содержание массы самой вольфрамовой нити в составе титанового стержня не достигает и 0,01%. Металл почти так же тягуч, как медь, и может быть подвергнут в холодном состоянии ковке и вальцовке для получения листового титана.

При желании перевести кусок ковкого металла в порошок можно применить следующий метод. Титан (а также и цирконий или гафний) нагревают в токе водорода при 600°. Образующийся гидрид очень хрупок и поддается растиранию в порошок. Путем нагревания в высоком вакууме до 1000° гидрид разлагают, а водород снова удаляют насосом.

б) Недавно в США начали получать по этому методу титан в количествах до 700 *г*. Для этого процесс проводят в приборах длиной 900 *мм*, изготовленных из стекла пирекс (диаметром в 200 *мм*). Однако в настоящее время применяют с большим успехом также и металлические трубки, с которыми при таких же размерах можно безопасно иметь дело и которые проще подвергать охлаждению в масляных банях. Сырой титан уже не находится более на дне сосуда, но его удерживают при помощи цилиндра, изготовленного из перфорированного листового молибдена слоем 10—15 *мм* на боковой стенке трубки. При такой установке можно отказаться и от дополнительного нагревания в печи. К трем вольфрамовым стержням подвешены нити накала в виде тонких, как волос, игл. При перегорании одной нити все же остаются в действии еще две другие. Полученный таким образом титан содержит 0,03% углерода, 0,003% азота, 0,002% кислорода, 0,04% кремния, 0,04% железа, 0,05% алюминия и 0,002% серы.

VI. ЕЩЕ ОДИН МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ

При нагревании смеси TiO_2 с 40%-ным избытком CaH_2 в атмосфере водорода при нормальном давлении в электрической печи в продолжении приблизительно 1 часа до температуры 950—1075° получают после обработки разбавленной соляной кислотой мелкий порошок с содержанием 96% металла. Остаток (3%) состоит главным образом из водорода. Этот метод может быть применен и для получения ванадия, ниобия и тантала из их окислов.

Свойства. Серебристо-белый, ковкий металл. Т. пл. 1730°; D 4,45, кристаллизуется по типу $A3$; при 885° гексагональный α-Ti переходит кубический объемноцентрированный β-Ti. Электрическое сопротивление $\rho = 4210^{-6}$ *ом/см*.

На титан не действуют или почти не действуют кислоты и щелочи. В фтористоводородной кислоте он легко растворяется.

Литература. Общие сведения. Van Arkel A. E., Reine Metalle, Berlin, 1939, S. 181; Funk H., Die Darstellung der Metalle im Laboratorium, Stuttgart, 1938, S. 40; Grubitsch H., Anorganisch-präparative Chemie, Wien, 1950, S. 411.
I. Wedekind E., Liebigs Ann., **395**, 149 (1913); Ruff O., Brintzinger H., Z. anorg. Chem., **129**, 267 (1923); Kroll W., ibid., **234**, 42 (1937); Ehrlich P., неопубликованные опытные данные.
II. Weiss L., Kaiser H., Z. anorg. Chem., **65**, 345 (1910); Fast J. D., ibid., **241**, 42 (1939).
III. Nilson L. F., Pettersson O., Z. phys. Chem., **1**, 27 (1887); Hunter M. A., J. Am. Chem. Soc., **32**, 330 (1910); Lely D., Hamburger L., Z. anorg. Chem., **87**, 209 (1914); Podszus E., ibid., **99**, 123 (1917); Sieverts A. et al., Z. phys. Chem., **145**, 227 (1929); Z. anorg. Chem., **199**, 384 (1931); Kroll W., Metallwirtschaft, **9**, 1043 (1930); Fast J. D., Z. anorg. Chem., **241**, 42 (1939).
IVa. Kroll W., Trans. elektrochem. Soc., **78**, 161 (1940); Worner H. W., Metallurgia, **40**, 69 (1949); Wartman F. S., Metal Progr., **55**, 188 (1949).
IVб. Kroll W., Trans. elektrochem. Soc., **78**, 161 (1940); Dean R. S., Long J. R., Wartman F. S., Hayes E. T., Am. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ., № 1965 (1946); Simmons O. W., Greenidge C. T., Eastwood L. W., Metal Progr., **55**, 197 (1949); Worner H. W., Metallurgia, **40**, 69 (1949); Long J. R., Metal Progr., **55**, 191 (1949).
Va. Van Arkel A. E., de Boer J. H., Z. anorg. Chem., **148**, 345 (1925); Fast J. D., Z. anorg. Chem., **241**, 42 (1939).
Vб. Campbell J. E., Jaffee R. I., Blocher J. M., Gurland J., Gonser B. W., Trans. elektrochem. Soc., **93**, 271 (1948); Gonser B. W., Metal. Progr., **55**, 193 (1949); Litton F. B., Gonser B. W., ibid., **55**, 346 (1949).
VI. Мейерсон Г. А., Кац Г. А., Хохлова А. В., ЖПХ, **13**, 770 (1940); Alexander P. P., Metals a. Alloys, **9**, 45 (1938).

ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ

Zr, Hf

В отношении металлических циркония и гафния можно сказать то же самое, что было сказано и о титане. Поэтому для получения этих элементов в настоящее время применяют те же методы и те же приборы, которые были подробно описаны при изложении метода получения титана. В дальнейшем будут даны лишь краткие указания относительно отличий в устройстве приборов по сравнению с устройством, применяемым для получения титана. В тех случаях, когда в отношении гафния не делается специальной оговорки, при его получении следует соблюдать те же условия, какие указаны при получении циркония.

I. $$\underset{123,22}{ZrO_2} + \underset{80,16}{2Ca} = \underset{91,22}{Zr} + \underset{112,16}{2CaO}$$

В связи с изменением состава исходных материалов и, прежде всего, в связи с прибавлением натрия, весьма способствующего восстановлению ZrO_2 (например, 20 *г* ZrO_2+20 *г* кальция+ +10 *г* натрия), метод получения сырого циркония для наращивания чистого циркония проводят в сваренной автогенным способом бомбе. После ее нагревания до 1300° получают таким путем металл, еще содержащий в растворенном состоянии кислород. Эта примесь обусловливает ломкость металла на холоду; однако при температуре, немного более высокой чем 200°, он поддается пластической обработке.

II. $$\underset{283,42}{K_2ZrF_6} + \underset{92,00}{4Na} = \underset{91,22}{Zr} + \underset{116,20}{2KF} + \underset{168,00}{4NaF}$$

60 *г* K_2ZrF_6, полученные при растворении гидроокиси циркония в KHF_2 при высокой температуре, нагревают после кристаллизации при охлаждении в изготовленном путем автогенной сварки баллоне с добавлением 27,5 *г* натрия до 1200—1300°. Получают выход, достигающий 18 *г* сырого металла, пригодного для дальнейшей переработки по методу наращивания.

III. $$\underset{233,05}{ZrCl_4} + \underset{92,00}{4Na} = \underset{91,22}{Zr} + \underset{233,84}{4NaCl}$$

В заваренной стальной трубке могут быть сразу приведены во взаимодействие до 1 *кг* возогнанного измельченного на куски $ZrCl_4$ с 450 *г* перегнанного натрия при температуре 850°. Наполнение трубки осуществляют таким образом, что сначала на дно помещают слой натрия, затем смесь из $ZrCl_4$ с натрием и, наконец, эту смесь снова покрывают слоем натрия. Ввиду того что $ZrCl_4$ имеет значительно более низкое давление паров, чем $TiCl_4$, эту реакцию удается осуществить при больших загрузках без затруднений. Выделяющееся при реакции количество теплоты настолько велико, что металл частично спекается.

IV. $$\underset{233,05}{ZrCl_4} + \underset{48,64}{2Mg} = \underset{91,22}{Zr} + \underset{190,46}{2MgCl_2}$$

Цирконий может также быть получен по методу, аналогичному «магниевому методу» получения титана путем восстановления паров $ZrCl_4$ действием магния в атмосфере гелия. В отношении подробностей проведения этого синтеза см.

приведенную ниже литературу.

V. $ZrJ_4 = Zr + 2J_2$
598,86 91,22 507,64

Температура накала проволочек при методе наращивания для циркония достигает приблизительно 1400°, а для гафния—приблизительно 1600°. Температуру в стеклянном сосуде следует поддерживать на уровне 600°. Полученный из хлорида сырой металл лучше всего пригоден для использования в методе наращивания. За последнее время цирконий получают в больших стеклянных сосудах в виде стержней весом до 200 *г*.

Свойства. Серебристо-белые пластичные металлы со следующими свойствами:

Ат. вес	Т. пл., °С	*D*	$\alpha \longrightarrow \beta$ (температура перехода гексагональной плотноупакованной модификации в кубическую объемноцентрированную), °С	Электрическое сопротивление, *ом/см*
Zr 91,22	1860	6,50	870	$41 \cdot 10^{-6}$
Hf 178,6	2230	13,3	Около 1500	$30 \cdot 10^{-6}$

Цирконий и гафний в кислотах и щелочах не растворяются, во фтористоводородной кислоте они легко растворяются.

Литература. Общие сведения. Van Arkel A. E., Reine Metalle, Berlin, 1939, S. 191 (Zr) u S. 207 (Hf); Funk H., Die Darstellung der Metalle im Laboratorium, Stuttgart, 1938, S. 43; Grubitsch H., Anorganisch-präparative Chemie, Wien, 1950, S. 411.

I. Wedekind E., Liebigs Ann., **395**, 149 (1913); Marden J. W., Rich M. N., Ind. Eng. Chem., **12**, 653 (1920); Ruff O., Brintzinger H., Z. anorg. Chem., **129**, 267 (1923); de Boer J. H., Fast J. D., ibid., **187**, 177 (1930); Kroll W., ibid., **234**, 42 (1937).

II. Weiss L., Neumann E., Z. anorg. Chem., 65, 248 (1910); Wedekind E., Lewis S. J., Liebigs Ann., **395**, 181, 193 (1913); de Boer J. H., Fast J. D., Z. anorg. Chem., **187**, 177 (1930).

III. Zr: Lely D., Hamburger L., Z. anorg. Chem., **87**, 209 (1914); de Boer J. H., Fast J. D., ibid., **187**, 177 (1930).

Hf: de Boer J. H., Fast J. D., Z. anorg. Chem., **187**, 193 (1930).

IV. Zeppelin H., Metall u. Erz. **40**, 252 (1943); Kroll W. J., Schlechten A. W., Yerkes L. A., Trans. elektrochem. Soc., **89**, 263 (1946); Kroll W. J., et al., ibid., **92**, 187 (1947); Kroll W. J., et al., ibid., **94**, 1 (1948).

V. Zr: Van Arkel A. E., de Boer J. H., Z. anorg. Chem., **148**, 345 (1925); de Boer J. H., Fast J. D., ibid., **153**, 1 (1926); de Boer J. H., Fast J. D., ibid., **187**, 177 (1930); Fast J. D., ibid., **239**, 145 (1938); Fast J. D., Österr. Chem. Ztg., **43**, 27, 48 (1940).

Hf: de Boer J. H., Fast J. D., Z. anorg. Chem., **187**, 193 (1930); van Arkel A. E., Metallwirtschaft, **13**, 405, 511 (1934).

ТОРИЙ

Th

Несмотря на значительное сходство химических свойств тория и его соединений со свойствами его гомологов (титана, циркония, гафния), торий по одному из свойств существенно отличается от других элементов группы IVa периодической системы. Это свойство имеет решающее значение для более легкого получения тория. Дело в том, что при значительно большем сродстве к неметаллам (кислороду, азоту и углероду) кубическая гранецентрированная решетка тория не допускает образования твердого раствора этих неметаллов с торием. Результатом этого является то обстоятельство, что указанные неметаллы даже при их неполном удалении могут содержаться только в виде их соединений и, присутствуя в незначительном количестве, могут оказывать лишь небольшое влияние, например, на механические свойства металлического тория. Таким образом, при спрессовании и спекании порошка торий может быть получен в состоянии, допускающем его холодную обработку.

В отличие от описанного метода получения титана и циркония для металлического тория, в соответствии со сказанным выше большое значение наряду с восстановлением тетрахлорида действием натрия (метод I) имеет также и его взаимодействие с кальцием по методу II. В качестве дополнительного метода можно указать электролиз (метод III) расплавленных солей тория. Если не считать незначительного содержания окиси (до 1%), определение которого ни в одном из случаев не было произведено, можно утверждать, что металл, полученный по всем трем методам, весьма чист и содержит только около 0,1—0,2% примесей. Безусловно не содержащим кислорода и самым чистым является только торий, полученный по методу наращивания (IV).

I. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЕМ

$ThCl_4 + 4Na = Th + 4NaCl$
373,95 92,00 232,12 233,84

В заваренном железном баллоне (см. описание метода I получения титана) приводят во взаимодействие 300 *г* не содержащего окиси возогнанного $ThCl_4$ с перегнанным в вакууме натрием (взятым в избытке, достигающем 25%) при 500°. Рекомендуется реакционную смесь, как это было описано и для реакции $ZrCl_4 + Na$,

загружать в железный тигель послойно. После полного охлаждения баллона его вскрывают и продукт реакции обрабатывают сначала спиртом для удаления избытка натрия, затем водой, причем раствор все время должен оставаться щелочным. После удаления всего хлора остаток обрабатывают 2 н. азотной кислотой для растворения присутствующей $Th(OH)_4$, отсасывают, хорошо промывают водой, спиртом и эфиром и высушивают в вакууме при 300°. Металл получается с выходом 55% в виде свинцово-серых листочков и шариков. Наиболее крупные частицы являются самыми чистыми и содержат 0,1% кислорода, т. е. 1% ThO_2.

II. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДВУОКИСИ КАЛЬЦИЕМ

$$\underset{264,12}{ThO_2} + \underset{80,16}{2Ca} = \underset{232,12}{Th} + \underset{112,16}{2CaO}$$

а) Получение. Этот метод основан на том, что чистейшая ThO_2 восстанавливается перегнанным кальцием в присутствии безводного нагретого до 450° $CaCl_2$. $CaCl_2$ плавится при температуре реакции, так что взаимодействие протекает в жидкой среде. Образовавшийся тяжелый торий погружается на дно, и его защищает находящаяся над ним расплавленная жидкость. В качестве реакционного сосуда пользуются либо стальным баллоном с ввинчивающимся конически заостренным затвором (см. работу Мардена и Ренчлера), либо, проще, обычной заваренной стальной трубкой, как было описано выше (см. метод I получения титана). Загружаемую смесь, состоящую из 4 частей ThO_2, 4 частей $CaCl_2$ и 3 частей измельченного кальция, основательно встряхивают в закрытом сосуде, чтобы добиться возможно более однородного распределения составных частей. После быстрого наполнения и заваривания трубки ее нагревают в течение 1 часа до 950°. После охлаждения и вскрытия трубки продукт реакции, измельченный на куски величиной с горошину, постепенно вносят при сильном перемешивании в воду (около 2 *л* при загрузке ThO_2 в 40 *г*) так, чтобы не могло произойти местное разогревание. Когда весь кальций прореагирует и больше не будет наблюдаться выделение газов, перемешивание прекращают, жидкость декантируют и осадок промывают 4 раза (по 2 *л*) водой, причем каждый раз энергично встряхивают смесь в течение 5—10 мин. При этом вместе с водой удаляют и муть, состоящую из темноокрашенного мелкораздробленного тория. После этого к тяжелому остатку приливают 200 *мл* воды и при энергичном перемешивании добавляют 25 *мл* концентрированной азотной кислоты. При этом ощущается запах ацетилена и в некоторых случаях также запах H_2S, если ThO_2 был получен из нитрата тория, содержавшего сульфат. Через 10 мин. раствор разбавляют в 10 раз, дают осадку осесть, декантируют и снова повторяют обработку кислотой 1—2 раза. После основательного промывания водой (2 раза по 2 *л*) препарат отсасывают, обрабатывают спиртом и эфиром и высушивают в вакууме при 300°. При благоприятных условиях получают 90% теоретически ожидаемого выхода в форме сравнительно крупнозернистого порошка темносерого цвета.

По аналогичному методу Кролль получает металл в присутствии соответствующих расплавленных солей, однако он проводит синтез не в закрытом баллоне, а в железном тигле в атмосфере аргона.

б) Плавление порошкообразного тория. Из порошкообразного тория могут быть под давлением 6—7 *т* спрессованы небольшие цилиндрические таблетки, которые отличаются сравнительно большой твердостью. В качестве сосуда для плавления пробы оказались весьма пригодными тигли из спекшейся ThO_2. Пробу плавят в таком тигле, помещая ее в вольфрамовую проволочную спираль, находящуюся внутри кварцевого сосуда, связанного с высоковакуумным насосом. Нагревание осуществляют путем индукции при помощи тока высокой частоты.

После того как в установке образуется вакуум, пробу металла сначала необходимо тщательно очистить от присутствия газов путем медленного нагревания при непрерывном действии насоса. Для этого требуется при крупнозернистом порошке затратить 0,5 часа, при мелкозернистом порошке—значительно большее время, и в существенной степени такая очистка может считаться законченной, когда проба будет нагрета до красного каления; при быстром повышении температуры металл в этом случае будет доведен до плавления. Во избежание окисления воздух можно впускать только после полного охлаждения.

Следует заметить, что порошок тория, поверхность которого была совершенно блестящей, после очистки для удаления газов при 400° становится столь чувствительным к действию воздуха, что даже после полного охлаждения при взаимодействии с воздухом тотчас же воспламеняется. Подобным же образом проба взаимодействует и с водородом столь энергично, что она при этом накаливается до красного каления.

III. ЭЛЕКТРОЛИЗ

$$\underset{552,24}{Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O} \rightarrow \underset{366,22}{KThF_5} \rightarrow \underset{232,12}{Th}$$

Очень чистый металл с содержанием 0,02% углерода, 0,05% кремния и 0,005% железа и ничтожного количества других примесей, можно, повидимому, получить при электролизе $KThF_5$, растворенного в расплавленных NaCl и KCl.

Для получения $KThF_5$ 400 *г* $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ растворяют в 2 *л* воды и к раствору добавляют при продолжительном перемешивании раствор 250 *г* KF в 400 *мл* воды. Осадку дают осесть и промывают его методом декантации до тех пор, пока промывная жидкость уже не будет давать реакцию на нитрат. Соль отсасывают и высушивают в течение нескольких часов при 125°.

В качестве сосуда для электролиза и одновременно в качестве анода пользуются цилиндрическим графитовым тиглем. Его внутренний диаметр и высота составляют 6, соответственно 15 *см*, толщина стенок 1—2 *см*. Подводка тока осуществляется с помощью никелевой полоски, обернутой вокруг верхней части внешней стенки. Катодом служит полоска молибдена толщиной 0,05 *мм* и шириной 1 *см*, нижний конец которой находится на расстоянии 2,5 *см* от дна тигля. Графитовый тигель установлен в подходящем огнеупорном сосуде, который обмотан нагревательной проволокой. Весь прибор помещается в широком жестяном сосуде, наполненном теплоизолирующим материалом. См. также аналогичную установку для электролиза урана (стр. 656).

Сначала сплавляют смесь из 250 *г* KCl и 250 *г* NaCl и добавляют к ней 30 *г* $KThF_5$. После того как вся смесь хорошо расплавится, проводят процесс электролиза при температуре 775° с применением упомянутого выше молибденового катода. При этом пользуются током 18—20 *а* при поверхности погруженного катода приблизительно 20 $см^2$. Через 20 мин. катод осторожно вынимают и затем вставляют новую полоску из молибдена, снова добавляют 30 *г* $KThF_5$ и вновь подвергают смесь электролизу в течение 20 мин. Работу по этой методике можно повторить несколько раз.

Для опытов, проводимых в несколько большем масштабе, пользуются более широким тиглем, вмещающим около 1000 *г* сплавленных солей, и молибденовым катодом шириной 2,5 *см*. С соблюдением того же метода работы каждый раз добавляют 60 *г* $KThF_5$ и проводят электролиз при токе 45 *а*, если погруженная поверхность катода достигает 50 $см^2$. С этой более крупной аппаратурой можно после восьмикратного повторения операции получить от 130 до 140 *г* тория, т. е. 58% теоретического выхода.

Приставший к вынутому катоду материал состоит из смеси металлического тория и затвердевших и сплавленных солей. После полного охлаждения его обрабатывают водой, причем металл остается. Очень тонкораздробленную часть металла, которая легко подвергается окислению, отмучивают. Остающийся крупнозернистый торий обрабатывают 3 раза азотной кислотой (1 : 10) и промывают затем водой. В заключение металлический порошок отсасывают, промывают спиртом и эфиром и высушивают при 300° в вакууме.

IV. МЕТОД НАРАЩИВАНИЯ

$$\underset{739,76}{ThJ_4} = \underset{232,12}{Th} + \underset{507,64}{2J_2}$$

По методу наращивания можно получить очень чистый и, безусловно, не содержащий кислорода металлический торий. Метод работы в основном тот же, что и в случае титана (стр. 537), но температура нити накала должна быть выше (1700°). В качестве исходного можно пользоваться любым соответствующим сырьевым материалом в предположении, что он не содержит металлов, которые при методе наращивания тока могли бы осаждаться на нити накала; очень подходящим является сырьевой продукт, получаемый из хлорида.

Свойства. Металл в виде порошка серый, в компактном состоянии походит на платину, даже при небольшом содержании окисла сравнительно ковок и мягок. *D* 11,7. Т. пл. 1830°. Кристаллизуется по типу *A*1. В разбавленных кислотах (в том числе и во фтористоводородной кислоте) металл почти совсем не растворяется или растворяется очень медленно; наоборот, хорошо растворяется в дымящей соляной кислоте и в особенности в царской водке. По отношению к едким щелочам устойчив.

Литература. Общие сведения. Funk H., Die Darstellung der Metalle im Laboratorium, Stuttgart, 1938. S. 48; van Arkel A. E., Reine Metalle, Berlin, 1939, S. 212.

I. Lely D., Hamburger L., Z. anorg. Chem., **87**, 209 (1914); ср. также литературу, указанную в п. III для Ti и Zr (стр. 539, 540).

II. Marden J. W., Rentschler H. C., Ind. Eng. Chem., **19**, 97 (1927); Kroll W., Z. Metallk., **28**, 30 (1936); Ruff O., Brintzinger H., Z. anorg. Chem., **129**, 267 (1923).

III. Driggs F. H., Lilliendahl W. C., Ind. Eng. Chem., **22**, 1302 (1930).

IV. van Arkel A. E., de Boer J. H., Z. anorg. Chem., **148**, 345 (1925).

ОТДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ОТ ГАФНИЯ

Гафний не образует собственных минералов, но встречается в природе в качестве постоянного спутника циркония. При этом весовое соотношение Hf/Zr обычно равно от 0,01 до 0,025. При получении гафния или

чистого циркония приходится, таким образом, всегда разрешать задачу выделения гафния из сырых продуктов хлорирования или из продажных соединений циркония. В качестве методов фракционирования можно применить кристаллизацию (I), осаждение (II), перегонку (III), ионный обмен или адсорбцию (IV), распределение между двумя растворителями (V).

I. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Этот метод, являющийся самым старым, в настоящее время почти не применяется, так как он очень сложен и с его помощью невозможно выделить сколько-нибудь заслуживающие внимания количества.

II. ОСАЖДЕНИЕ

Хороший эффект разделения может дать осаждение фосфатов; при этом происходит обогащение гафнием трудно растворимых фракций. Подробное описание выделения гафния из циртолита, весьма богатого по содержанию гафния силиката (5,5% HfO_2), можно найти в Inorganic Syntheses, v. III.

III. ПЕРЕГОНКА

Ввиду того что давления паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ очень мало отличаются друг от друга, то в этом методе пользуются продуктами присоединения этих веществ к PCl_5 или к $POCl_3$. При применении стеклянной колонки с 50 тарелками можно благодаря лучшей летучести соединений гафния в первой фракции перегонки (5%) достигнуть обогащения HfO_2 от 2,5% до 16%, в то время как после отгонки 40% всего количества остаток будет содержать только 0,2% HfO_2.

Недавно этот метод разделения обоих металлов, повидимому, приобрел значение при работе в техническом масштабе.

IV. ИОННЫЙ ОБМЕН ИЛИ АДСОРБЦИЯ

Этот метод, примененный в 1948 г. Стритом и Сиборгом для разделения гафния и циркония в количествах немногих миллиграммов, приобретает для препаративных работ значение только в тех случаях, когда на колонках в качестве главного продукта должен быть адсорбирован не цирконий, а содержащийся лишь в незначительном количестве гафний. Это удается либо путем селективного извлечения циркония 1 н. серной кислотой с образованием анионного комплексного соединения в колонке катионных ионообменников, состоящих из синтетических смол (метод «а»), либо путем селективной адсорбции гафния на силикагеле из безводного раствора тетрахлоридов в метиловом спирте (метод «б»). При работе по последнему методу, правда, удается пропустить через колонку более значительное количество в течение более короткого времени, чем по методу «а», однако работа с безводным метанолом связана с трудностями и, кроме того, переработка элюата является сравнительно трудоемкой. Эта методика находит применение в тех случаях, когда неизбежно приходится иметь дело с тетрахлоридами при хлорировании минералов.

а) 350 *г* смолы дауэкс-50 или цеокарб-225 с величиной зерен 0,5 *мм* обрабатывают в течение многих суток водой и затем эту смолу помещают в колонку длиной 120 *см*, диаметром 2,5 *см*. В эту колонку медленно приливают раствор 20 *г* $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в 1 *л* 2 н. раствора HNO_3 (если не имеется в наличии нитрата, то 24 *г* $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ осаждают в виде гидроокиси, последнюю основательно промывают и растворяют в 1 *л* 2,2 н. HNO_3). Адсорбированное на колонке вещество промывают 1 н. H_2SO_4 при скорости пропускания жидкости, равной 100 *мл/час*. После того как будет пропущено приблизительно 9 *л* и когда 95—98% циркония уже будет выделено, гафний снова начинает появляться в элюате в более значительном количестве, в то время как до этого времени содержание HfO_2 в соли циркония не достигало и 0,01%.

Если необходимо работать быстрее, то можно применить и метод «проскока», при котором стадия импрегнирования отбрасывается, однако в этом случае достигнутый эффект разделения не будет достаточно большим.

Через такую же колонку пропускают раствор 2,5 *г* $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в 1 *л* 1 н. серной кислоты со скоростью, равной приблизительно 200 *мл/час*. Вплоть до «точки проскока», наступающей приблизительно после прибавления 9 *л* раствора, из колонки вытекает циркониевый раствор с наиболее низким содержанием гафния. Это низкое содержание медленно повышается до 0,1%. При использовании лишь первых 7 *л* пропущенной жидкости получают, например, 8,2 *г* окиси с содержанием 0,047% HfO_2.

Адсорбированный гафний снова смывают более концентрированной серной кислотой (>1,2 н.). Особенно пригодным является раствор 0,05 *M* щавелевой кислоты в 1 *л* 2 н. H_2SO_4. Так, например, из 70 *мг* HfO_2 (с содержанием 8% ZrO_2), растворенных в 675 *мл* 1 н. H_2SO_4 в виде $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$, при пропускании через колонку, содержащую 30 *г* смолы, раствора смеси щавелевой и серной кислот можно выделить путем десорбции 63 *мг* HfO_2, не содержащего циркония.

б) 1000 *г* силикагеля с поверхностью 720 $м^2/г$ снова подвергают очистке путем обработки азотной кислотой (1 : 1) и последующего промывания водой. Затем силикагель снова активируют путем 4-часового нагревания до 300° и, наконец, помещают, размешав с сухим метанолом до образования кашеобразной массы в трубу длиной 120 *см* и диаметром 5,0 *см*. Колонка в этом случае содержит около 700 *мл* метанола.

Раствор 400 *г* $ZrCl_4$ (соответственно 210 *г* ZrO_2) в 2 *л* безводного метанола (с весовым соотношением Hf/Zr около 0,02) оставляют стоять на 3 часа, после чего его фильтруют. Затем этот раствор вводят снизу в колонку со средней скоростью 20 *см/час*, т. е. при пропускании 400 *мл/час*.

Эффект разделения проявляется сначала в наибольшей степени, как это видно из следующих данных.

Пропущенное количество ZrO_2, отнесенное к 1 *г* силикагеля, *г*: 0,05, 0,1, 0,2, 0,25.

Содержание гафния и циркония в вытекающем растворе, %: 0,05, 0,1, 0,35, 0,6.

Таким образом, например, в элюате могут быть получены 140 *г* ZrO_2 (соответственно 265 *г* $ZrCl_4$) с общим содержанием гафния $<0{,}1\%$.

Своеобразным является то обстоятельство, что еще гораздо лучшие результаты могут быть получены, если работа производится в более крупном масштабе. Так, например, колонка диаметром 10 *см* и длиной 150 *см*, в которую загружено 8 *кг* силикагеля, при пропускании соответственно более значительных количеств растворов, но при прочих одинаковых условиях может дать даже 1,6 *кг* $ZrCl_4$, не содержащего примеси Hf.

Если около 200 *г* $ZrCl_4$, соответствующих 100 *г* общего количества окислов, остается в колонке, то содержание в ней HfO_2 повышается на 10%. Дальнейшее обогащение достигается путем вымывания раствором 2,5 моля HCl на 1 *л* метанола, так как при этом преимущественно десорбируется $ZrCl_4$. В зависимости от продолжительности этой обработки при окончательном вымывании действием 7 н. H_2SO_4 могут быть получены, например, 60% поглощенного Hf в виде 30%-ного, или 20% поглощенного гафния в виде 60%-ного продукта. Эти концентраты являются очень подходящими исходными материалами для описываемого ниже метода экстрагирования.

После реактивирования силикагель снова оказывается пригодным для применения.

V. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖДУ ДВУМЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Принцип этого метода заключается в следующем. Из растворов циркония и гафния, содержащих роданиды, при взаимодействии с эфиром в эфирную фазу переходит преимущественно гафний. Добавление кислот и солей, которые нерастворимы в эфире, изменяет положение равновесия. Так, например, в присутствии сульфатных ионов, нерастворимых в эфире, эффект распределения циркония и гафния сдвигается в сторону водной фазы, в то время как прибавление кислот или NH_4SCN приводит к противоположному результату. Ввиду того что однократная обработка, указанная выше, не приводит к разделению циркония и гафния, процесс необходимо повторить в несколько стадий. Приходится стараться путем комбинации названных выше факторов, т. е. путем варьирования добавок в первой и в конечной стадиях добиться как можно более совершенного разделения. Гидролитические процессы также оказывают иногда благоприятное действие на эффект разделения. Для переработки продукта с содержанием около 20% HfO_2 оказался весьма пригодным следующий метод обработки.

Эфирную фазу, которая по отношению к HSCN должна иметь 1 н. концентрацию, получают встряхиванием с 1 *л* эфира подкисленного раствора NH_4SCN (90 *г* $NH_4SCN + {}^1/_2$ моля H_2SO_4); при этом серную кислоту добавляют небольшими порциями лишь во время встряхивания. Не слишком сильно прокаленная $Zr(Hf)O_2$ дает при упаривании с концентрированной H_2SO_4 продукт, приблизительно соответствующий формуле $1ZrO_2 : 2SO_3$. Этот продукт применяется с концентрацией 40—50 *г* двуокиси на 1 *л* воды в качестве исходного раствора.

1 *л* свежеизготовленного без нагревания раствора обрабатывают 600 *г* NH_4SCN и энергично встряхивают приблизительно 10 раз, каждый раз с 1 *л* заранее подготовленного эфира в течение 1 мин. Через 5 мин. эфирный слой сливают каждый раз сифоном и обрабатывают в последующих стадиях следующими растворами:

Стадия	2	3	4	—
$(NH_4)_2SO_4$, *г*	80	80	80	—
$(NH_4)SCN$, *г*	50	25	—	—
Вода, *мл*	500	500	500	—

С дальнейшими эфирными фракциями (от 2-й до 10-й) поступают соответствующим же образом, т. е. они проходят последовательно через те же стадии. Рекомендуется концентрацию NH_4SCN в стадиях 2-й и 3-й постепенно повышать вплоть до двойной и медленно добавлять впоследствии также и в других стадиях все увеличивающиеся количества роданида. На протяжении последующих фракционирований добавляют дополнительные порции эфира начиная от 2-й стадии, а позднее начиная от 3-й стадии; затем добавляют еще ряд дальнейших стадий каждый раз с прибавлением 80 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и 500 *мл* воды, так что эфир в последнюю стадию будет всегда выходить не содержащим гафния и циркония.

Необходимо в процессе работы следить за содержанием гафния и циркония, равно как и за соотношением их количеств, так как разделение находится в зависимости от многих факто-

ров. Так, например, температура в значительной степени оказывает влияние на коэффициент распределения. Это влияние может быть выравнено путем изменения соотношения объемов, соответственно, путем добавления солей.

На первой стадии иногда наступают явления гидролиза, которые становятся заметными по сильному помутнению и по выделению в водном слое осадков. В таких случаях иногда необходимо провести промежуточную обработку (осаждение аммиаком и обратное растворение осадка серной кислотой).

Как уже было подчеркнуто выше, этот метод имеет особые преимущества при работе с уже высоко обогащенными по содержанию гафния продуктами, что видно из нижеприведенных данных. При применении 40 *г* исходного продукта с 18% HfO_2 водный слой содержал после встряхивания с 10 *л* эфира:

Стадия	1	2	3	4	5	6
Двуокись, *г* . . .	28	~4	~5	2	0,6	0,2
HfO_2	~7	~20	>35	>40	>50	>70

Соответствующие числа при исходном продукте с 50% HfO_2 были 25%; ~50; ~80; ~99; >99%.

Другие методы разделения

Американскими авторами предложено фракционированное экстрагирование водной фазы бензольным раствором дикетонов [раствором теноилтрифторацетона, см. E. H. Huffman, L. J. Beaufait, J. Am. Chem. Soc., 71, 3179 (1949); раствором трифторацетилацетона, см. B. G. Schultz, E. M. Larsen, J. Am. Chem. Soc., 72, 3610 (1950)]. При применении теноилтрифторацетона может оказать вредное влияние то обстоятельство, что цирконий, содержащийся обычно в более значительном количестве, будет преимущественно переходить в бензольную фазу.

Литература. II. Общие сведения*, Larsen E. M., Fernelius W. C., Quill L. в Audrieth L. F., Inorganic Syntheses, v. III, New York, Toronto, London, 1950, p. 67.

III. van Arkel A. E., de Boer J. H., Z. anorg. Chem., 141, 289 (1924); Gruen D. M., Katz J. J., J. Am. Chem. Soc., 71, 3843 (1939).

IVa. Lister B. A., J. Chem. Soc. (London), 1951, 3123.

IVb. Hansen R. S., Gunnar K., J. Am. Chem. Soc., 71, 4158 (1949); Hansen R. S., Gunnar K., Jacobs A., Simmons C. R., J. Am. Chem. Soc., 72, 5043 (1950).

V. Fischer W., Chalybaeus W., Zumbusch M., Z. anorg. Chem., 255, 79, 277 (1947—1948); Fischer W., Heitsch H., неопубликованные опытные данные.

ГИДРИДЫ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ТОРИЯ

Ti/H

Титан может растворять в своей металлической решетке водород до достижения состава $TiH_{0,5}$. Наряду с этим образуется и гидрид со значительной областью гомогенности TiH—TiH_2. Если работа не производится с исключительно чистыми титаном и водородом при безукоризненном соблюдении требуемых условий, то достигнуть верхнего предела не удается.

Легче всего поддается гидрированию губчатый титан. Листовой титан начинает поглощать водород при 300°; начиная с 400° поглощение водорода протекает быстро. Частично гидрированный титан вступает во взаимодействие с тщательно очищенным водородом уже при 20°. При нагревании при температурах >400° в высоком вакууме высокогидрированные продукты снова выделяют водород; при 1000° достигается полная десорбция.

Если требуется, чтобы титан поглотил лишь определенные количества водорода, можно поступать следующим образом. Навеску металла, находящуюся в лодочке из спекшегося глинозема или лучше из нержавеющей стали (поскольку нет необходимости избегать присутствия примеси железа), помещают в кварцевую трубку, пришлифованную к прибору.

Последний состоит из газовой бюретки с делениями по 0,1 *мл*, снабженной уравнительным сосудом и сосудом со ртутью. Эта бюретка присоединена к источнику электролитического водорода и к высоковакуумной установке. Прежде всего определяют объем пустой кварцевой трубки, а затем освобождают металл от присутствующих в нем газов нагреванием до 550°. Путем изменения температуры поглощения и количества введенного водорода могут быть получены гидриды с желательным содержанием водорода.

Zr/H; Th/H

Получение гидридов циркония и тория возможно по тому же методу. Цирконий начиная с 700° очень быстро вступает в реакцию; при атмосферном давлении 1 атом циркония может присоединить 1,95 атома водорода. Торий начиная с 400° насыщается водородом; максимальная концентрация соответствует формуле $ThH_{3,24}$.

Свойства. Серый порошок, немного более светлого цвета и меньшего удельного веса по сравнению с цветом и удельным весом порошка соответствующего ме-

* См. также Larsen E., «Успехи в области химии циркония и гафния», Успехи химии, 21, вып. 7, 824 (1952); Комиссарова Л. Н. и Плющев В. Е., «Разделение циркония и гафния», там же, 25, вып. 10, 1197 (1956).—*Прим. перев.*

талла. В отличие от гидридов титана и циркония высокогидрированные соединения тория представляют собой чувствительные вещества, воспламеняющиеся на воздухе.

Литература. Sieverts A. et al., Z. phys. Chem., **145**, 227 (1929); Z. anorg. Chem., **153**, 289 (1926); **172**, 1 (1928); 187, 155 (1930); **199**, 384 (1931); Hägg G., Z. phys. Chem., (B) 11, 433 (1931); Gibb T. R. P., Kruschwitz H. W., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5365 (1950).

ДВУХЛОРИСТЫЙ ТИТАН, ДВУБРОМИСТЫЙ ТИТАН, ДВУИОДИСТЫЙ ТИТАН [ХЛОРИД ТИТАНА (II), БРОМИД ТИТАНА (II), ИОДИД ТИТАНА (II)]

$TiCl_2$, $TiBr_2$, TiJ_2

I. $$\underset{189{,}73}{TiCl_4} + \underset{47{,}90}{Ti} = \underset{237{,}62}{2TiCl_2}$$

I. С соблюдением необходимых предосторожностей отвешивают определенное количество (2—3 *г*) $TiCl_4$ и помещают его в толстостенную кварцевую трубку и затем туда же прибавляют вычисленное количество титановых стружек. Трубку длиной 12—15 *см* хорошо эвакуируют масляным насосом при охлаждении смесью сухого льда со спиртом, после чего ее запаивают. Трубку помещают в электрическую трубчатую печь в слегка наклонном положении таким образом, чтобы титан находился во внутренней части печи, в то время как $TiCl_4$ собирался бы внизу, во внешней части трубки, находящейся за пределами конца печи. Температуру печи регулируют сначала таким образом, чтобы тот конец трубки, где находится титан, был нагрет до 800—900°, в то время как температура на более холодном конце не превышала 200° (необходимо предпринять меры защиты против взрыва!). Надежнее, но и более затруднительно исходить из смеси, состоящей из $Ti+2\,TiCl_3$.

В качестве продукта реакции, продолжающейся около 24 час., сначала образуется смесь черного и фиолетово-красного вещества ($TiCl_2$ и $TiCl_3$). Когда больше не будет заметно присутствие непрореагировавшего $TiCl_4$, реакционную трубку вдвигают глубже в печь, причем красное вещество постепенно исчезает. Для получения вполне однородного вещества нагревают смесь в течение еще 4—5 суток при 600—700°. Полученный продукт имеет черный цвет и постукиванием легко отделяется от стенок трубки. Взаимодействие с материалом сосуда протекает, повидимому, лишь совсем в незначительной степени. После разрезания трубки черный порошок высыпают в соответствующий прибор для перенесения препаратов (см. гл. I, стр. 59, рис. 54); препарат нагревают еще раз в вакууме в течение от $^1/_4$ до $^1/_2$ часа до 200° для устранения влаги, проникающей в препарат во время его перенесения. Затем препарат можно обрабатывать дальше.

$TiBr_2$ и TiJ_2. Синтез этих соединений осуществляют совершенно таким же образом, как и синтез $TiCl_2$; только при этом исходят не из тетрагалогенидов титана, а из соответствующих свободных галогенов:

$$\underset{47{,}90}{Ti} + 2\underset{159{,}83}{Br} = \underset{207{,}73}{TiBr_2};\quad \underset{47{,}90}{Ti} + 2\underset{253{,}82}{J} = \underset{301{,}72}{TiJ_2}$$

При этом необходимо бром после взвешивания перед прибавлением к нему титановых стружек охлаждать до —78°, так как жидкий бром взаимодействует с титаном уже при комнатной температуре с воспламенением. Эта реакция протекает также и в самих запаянных трубочках, как только затвердевший бром начинает плавиться. Однако трубочки выдерживают возникающее при этом давление. Для иода, наоборот, реакция образования тетраиодида наступает лишь при легком нагревании. Дальнейшая обработка в обоих случаях остается такой же, какая была описана для хлорида. Действие на стенки сосуда в случае бромида еще меньше, чем в случае хлорида; иодиды в этом случае вообще не действуют на стенки сосуда.

II. $$\underset{308{,}54}{2TiCl_3} = \underset{118{,}81}{TiCl_2} + \underset{189{,}73}{TiCl_4}$$

При проведении этого метода один конец наполненной $TiCl_3$ трубочки нагревают в условиях высокого вакуума до 475°, между тем как другой конец, наоборот, охлаждают до —78°, чтобы образовавшийся в ней в связи с реакцией диспропорционирования $TiCl_4$ мог конденсироваться в жидкость. 1 *г* $TiCl_3$ требует для своего полного разложения около 12 час. По окончании опыта конец трубки, содержащей $TiCl_4$, запаивают. Ввиду того что при 475° преимущественно протекает реакция диспропорционирования $2TiCl_2 \rightarrow TiCl_4 + Ti$, по этому методу во всяком случае не удается получить чистый $TiCl_2$. Продукт всегда содержит 2—3% свободного титана.

Наоборот, для получения $TiBr_2$ этот метод является весьма пригодным. При температурах, незначительно превышающих 400°, 0,5 *г* $TiBr_3$ в течение 18 час. полностью диспропорционируется по уравнению

$$2TiBr_3 = TiBr_2 + TiBr_4.$$

При температурах выше 500° необходимо и в этих случаях считаться с возможностью реакции диспропорционирования:

$$2TiBr_2 \rightarrow TiBr_4 + Ti.$$

Свойства. Черные кристаллы, воспламеняющиеся на влажном воздухе и растворяющиеся в воде с выделением водорода; $TiBr_2$ и TiJ_2 обладают совершенно такими же свойствами. *D* $TiCl_2$ 3,13; $TiBr_2$ 4,31; TiJ_2 4,99.

Литература. I. Klemm W., Grimm L., Z. anorg. Chem., **249**, 198 (1942); относительно TiJ_2: Fast J. D., Rec. trav. chim., 58, 174 (1939).

II. Young R. C., Schumb W. C., J. Am. Chem. Soc., 52, 4233 (1930); Schumb W. C., Sundström R. F., ibid., 55, 596 (1933).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ТИТАН, ТРЕХБРОМИСТЫЙ ТИТАН, ТРЕХИОДИСТЫЙ ТИТАН [ХЛОРИД ТИТАНА (III), БРОМИД ТИТАНА (III), ИОДИД ТИТАНА (III)]

$TiCl_3$, $TiCl_3 \cdot 6H_2O$; $TiBr_3$, $TiBr_3 \cdot 6H_2O$; TiJ_3

$TiCl_3$

I. $2TiCl_4 + H_2 = 2TiCl_3 + 2HCl$

379,46 2,02 308,54 72,94

а) В соответствии с методикой, данной Шамбом и сотрудниками, Клемм и Крозе проводят этот синтез следующим образом.

Установка, изображенная на рис. 252, состоит в ее главных частях (*1*, *3*, *4*) из кварцевого стекла, а приемник *6*—из иенского стекла. Перед реакцией всю установку самым тщательным образом высушивают в токе водорода и затем через насадку *2* в нее помещают около 25 *г* $TiCl_4$. Затем печь быстро нагревают до 800° и пропускают охлаждающую воду в пальцеобразный холодильник *4* (Шамб и сотрудники проводят нагревание в приборе из тугоплавкого стекла только до 650°). После этого в токе водорода нагревают в колбе $TiCl_4$ почти до кипения, так как выяснено, что только при избытке $TiCl_4$ в реакционном пространстве препарат практически не будет содержать примеси $TiCl_2$. Непрореагировавший $TiCl_4$ собирают в приемнике *6*, охлаждаемом сухим льдом.

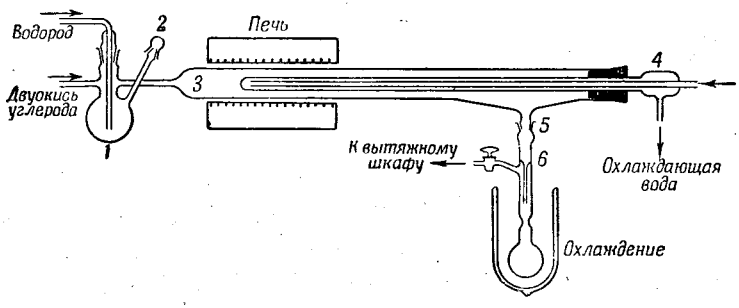


Рис. 252. Получение треххлористого титана по Клемму и Крозе.

1—колба из кварца; *2*—насадка для введения $TiCl_4$; *3*—реакционная трубка из кварцевого стекла; *4*—пальцеобразный холодильник из кварцевого стекла; *5*—шлиф; *6*—приемник из иенского стекла.

Когда весь $TiCl_4$ будет отогнан из колбы *1*, печь отключают; печь быстро охлаждается, так как она снабжена лишь тонким асбестовым кожухом. После понижения температуры до 120° охлаждающую воду удаляют из пальцеобразного холодильника выдуванием и температуру печи поддерживают в течение нескольких часов на уровне 120°. Таким путем препарат, находящийся в конце пальцеобразного холодильника, освобождают от присутствия $TiCl_4$. Чтобы удалить $TiCl_4$ также и из прочих частей установки, их нагревают свободным пламенем горелки. Внутри их охлаждают током водорода, заменяя затем ток водорода сильным током двуокиси углерода. После этого при помощи шлифа *5* отключают приемник *6* и заменяют его заранее подготовленным прибором для перенесения препаратов (см. гл. I, стр. 59, рис. 54). Корковую пробку с пальцеобразным холодильником на некоторое расстояние вытягивают из реакционной трубки, быстро собирают при помощи соответствующего приспособления $TiCl_3$ со стенок и путем постукивания стенок трубки вытряхивают его в прибор для перенесения препаратов. Выход очень чистого продукта составляет 2—3 *г*.

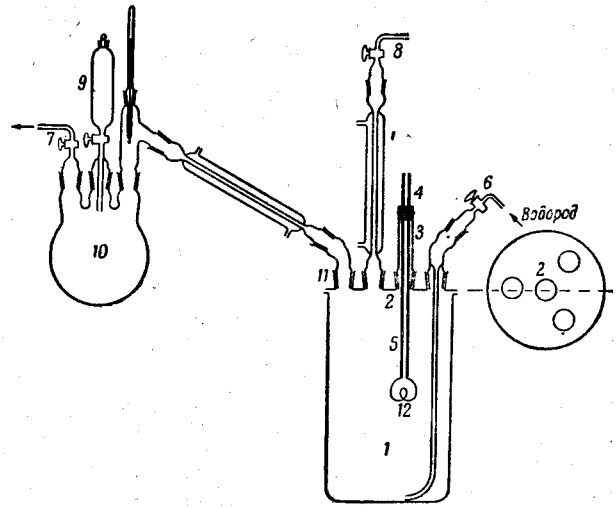


Рис. 253. Получение треххлористого титана по Шерфею.

1—реакционный сосуд из стекла пирекс; *2*—центральный шлиф; *3*—труба; *4*—резиновая пробка с двумя отверстиями; *5*—вольфрамовые стержни диаметром около 6 *мм*; *6*—кран для впуска водорода; *7*—кран для выпуска водорода; *8*—кран; *9*—капельная воронка; *10*—колба для перегонки $TiCl_4$; *11*—пришлифованное отверстие для присоединения холодильника с перегонной колбой; *12*—петля из вольфрамовой проволоки.

б) Более значительные количества (150—200 *г*) не столь чистого препарата (98%-ного) могут быть получены в течение одного дня в установке, в которой восстановление $TiCl_4$ действием водорода протекает на поверхности накаленной вольфрамовой проволоки. Существенные части этого прибора изображены на рис. 253.

Четырехлитровый реакционный сосуд *1* из стекла пирекс снабжен плоско пришлифованной крышкой с четырьмя отверстиями, из которых одно находится посередине, а три расположены симметрично вокруг первого. Центральный шлиф *2* снабжен (герм. стандарт 34,5) «трубой» *3*, закрытой резиновой пробкой *4* с двумя отверстиями. Пропущенные через эти отверстия вольфрамовые стержни *5* диаметром *6 мм* соединены внизу вольфрамовой проволокой в виде петли *12*, толщина и длина которой находятся в зависимости от имеющегося в наличии источника электрического тока. Для того чтобы, например, нагреть проволоку диаметром 1 *мм* и длиной 30 *см* до требуемой температуры 1000—1100°, при напряжении 8,6*в*, необходим ток 36 *а*. Более тонкими проволоками пользоваться не следует, так как они могут во время опыта перегореть; более длинные проволоки ускоряют реакцию.

После сборки установки ее основательно очищают от присутствия воздуха и влаги путем пропускания через нее не содержащего воздуха и высушенного водорода, который поступает через кран *6* и выходит через кран *7*. После удаления всей влаги кран *7* при продолжающемся пропускании водорода закрывают, а кран *8* открывают. Затем через капельную воронку *9* в перегонную колбу *10* наливают 1 *л*(=1700 *г*) $TiCl_4$ и перегоняют его вплоть до незначительного остатка в реакционный сосуд *1*. После этого удаляют перегнанную установку и быстро закрывают отверстие *11*.

Реакционный сосуд *1* нагревают нагревательным кожухом только в нижней его трети для того, чтобы кипящий $TiCl_4$ мог конденсироваться уже на крышке и на стенках (в крайнем случае при охлаждении с помощью вентилятора) и чтобы при стекании вниз он мог захватывать с собой образующийся при реакции $TiCl_3$. При слишком сильном кипении $TiCl_4$ твердый $TiCl_3$ может захватываться кверху током водорода и закупоривать обратный холодильник, который присоединен лишь для предохранения от перебросов.

После того как установится равновесное кипение $TiCl_4$ при быстром пропускании водорода, вольфрамовую проволоку нагревают до светлокрасного каления. Тотчас же начинается процесс восстановления с образованием фиолетовых паров $TiCl_3$. $TiCl_3$ конденсируется на стенках и в большей своей части смывается во внутреннюю часть сосуда, в котором находится $TiCl_4$. В это время необходимо зорко следить за пропусканием водорода, чтобы при случайно вызванном охлаждении в образовавшийся вакуум не проник воздух, который мог бы вызвать перегорание проволоки или обусловить наступление гидролиза. Когда $TiCl_4$ уже не будет беспрепятственно стекать по боковым стенкам сосуда, реакцию приостанавливают путем выключения тока, нагревающего проволоку, и колбу охлаждают в токе водорода. Закрыв сосуд новой крышкой только с одним отверстием, $TiCl_4$ перегоняют из самого сосуда. Еще проще перенести реакционную массу в широкогорлую перегонную колбу и нагревать ее в масляной бане до 150°. Для удаления последних следов адсорбированного $TiCl_4$ смесь, наконец, нагревают в вакууме до 200°, причем одновременно отгоняются также и летучие примеси. Получают около 150 *г* $TiCl_3$, что соответствует выходу 10%, соответственно выходу 90% из расчета только на израсходованный $TiCl_4$. В связи с незначительной примесью $TiCl_2$ продукт имеет восстановительное действие, соответствующее 101,5%. Он воспламеняется в большинстве случаев уже во влажном воздухе или еще раньше, если не успел охладиться, и поэтому его следует очень осторожно переносить в другой сосуд в инертной атмосфере.

II. $$3TiCl_4 + Ti = 4TiCl_3$$
$$56{,}92 \quad 4{,}79 \quad 61{,}71$$
(числа уменьшены в 10 раз)

При наличии чистого металлического титана получение $TiCl_3$ может быть осуществлено также и в соответствии с приведенным выше уравнением в трубке для работы при высоком давлении из кварца или из стекла супремакс. В основном реакцию проводят точно так же, как было указано при описании метода получения $TiCl_2$. При этом первоначально образуется много $TiCl_2$, что можно заметить по тому, что препарат окрашен в черный цвет и смочен еще не вступившим в реакцию $TiCl_4$. Поэтому после первой реакции толстостенную трубку постепенно вдвигают в течение нескольких часов до конца в нагретую до 600° печь. При наличии в печи градиента температуры образующийся $TiCl_3$ возгоняется в виде фиолетовых кристаллических листочков в середину трубки для проведения реакции при высоком давлении. Верхушку трубки вскрывают в атмосфере защитного газа и отламывают ее нижний конец, в котором могут оказаться остатки непрореагировавшего титана. После этого $TiCl_3$ пересыпают в заранее подготовленный прибор для перенесения препаратов (см. гл. I, стр. 59) и нагревают в вакууме еще в течение нескольких минут

голым пламенем горелки до 100—150°. Установлено, что реакция не может протекать до самого конца, так как незначительная часть $TiCl_4$ улетучивается. Можно заметить лишь незначительное взаимодействие титана с материалом стенок сосуда в том месте, где находился металлический титан.

III. $3TiCl_4 + Sb = 3TiCl_3 + SbCl_3$
56,92 12,18 46,28 22,81
(числа уменьшены в 10 раз)

Без применения сложной аппаратуры восстановление $TiCl_4$ до $TiCl_3$ можно осуществить действием сурьмы по следующему методу.

Раствор $SbCl_3$ (D 1,265) восстанавливают цинковой пылью. Образующуюся при этом сурьму промывают сначала несколько раз 0,1 н. HCl до тех пор, пока в растворе уже не будет содержаться цинк. Затем ее обрабатывают спиртом и эфиром и, наконец, высушивают в токе двуокиси углерода. Препараты сурьмы, полученные иным путем, не проявляют столь полного восстановительного действия на $TiCl_4$.

6 *г* сурьмы вносят в 28 *г* свежеперегнанного $TiCl_4$, находящегося в трубке для проведения реакции при высоком давлении. Эту трубку запаивают и нагревают в течение 5 час. до 340°. После охлаждения трубку вскрывают с обоих концов и смоченную массу переводят в токе двуокиси углерода через боковую трубку в склянку, снабженную тремя тубусами. Через вторую боковую трубку из капельной воронки приливают CCl_4 и в нем при перемешивании растворяют непрореагировавший $TiCl_4$ (мешалку вводят через среднюю трубку). После оседания на дно твердого продукта реакции прозрачную жидкость вытесняют давлением пропускаемой двуокиси углерода через предварительно введенную в другой тубус передвигаемую кверху сифонную трубку. Эту обработку повторяют столько раз, сколько будет необходимо для очистки продукта от $TiCl_4$. Образовавшуюся при реакции $SbCl_3$ совершенно таким же способом удаляют путем исчерпывающего растворения в эфире, последние остатки которого удаляют в токе двуокиси углерода при одновременном нагревании смеси на водяной бане. В осадке остается с теоретическим выходом $TiCl_3$ в виде фиолетового порошка, который может быть перенесен в атмосфере двуокиси углерода в запасной сосуд.

$TiBr_3$

I. Получение $TiBr_3$ по методу Ia в существенной степени не отличается от получения $TiCl_3$; только после окончания реакции нагревание для удаления $TiBr_4$ должно производиться до более высокой температуры (250°).

По методу Iб можно проводить работу с такой же установкой, какая была применена и для получения $TiCl_3$. Ввиду того что при комнатной температуре $TiBr_4$ представляет собой твердое вещество, через обратный холодильник необходимо пропустить горячую воду или водяной пар. $TiBr_4$ наливают в горячем виде в перегонную колбу и ему дают затвердеть до того, как из установки будет вытеснен водородом воздух.

II. Получение возгнанных кристаллов $TiBr_3$ путем их синтеза из элементов удается осуществить при тех же условиях, какие были указаны для $TiCl_3$.

TiJ_3

II. Непосредственный синтез TiJ_3 из вычисленных количеств титана и иода путем их нагревания в запаянной трубке протекает аналогично тому, как протекает синтез $TiCl_3$, соответственно $TiCl_2$ из титана и $TiCl_4$. До тех пор пока наряду с триодидом и диодидом еще присутствует тетраиодид, продукт образует твердую лепешку, которая лишь с трудом поддается измельчению при постукивании. Ближе к концу реакции после нагревания в течение многих часов до 700° продукт реакции измельчают в порошок путем энергичного встряхивания. Для завершения реакции температуру понижают в течение нескольких дней до 180°. Чтобы установить конец реакции, конец трубки вытягивают при этой температуре из печи и охлаждают его мокрой бумагой. Через несколько часов в нем может образоваться лишь совсем незначительная пленка TiJ_4. Массой этой пленки можно пренебречь по сравнению с общим количеством вещества.

Свойства. $TiCl_2$: мол. вес 154,27; от фиолетового до черного цвета кристаллы, возгоняющиеся в вакууме при 425—440° и разлагающиеся при температуре >450° с образованием $TiCl_2 + TiCl_4$. D 2,66; кристаллизуется по типу DO_5; в воде легко растворяется.

$TiBr_3$: мол. вес 287,65; синевато-черные кристаллы, разлагающиеся при 400° с образованием $TiBr_2 + TiBr_4$; в воде $TiBr_3$ растворяется медленнее, чем $TiCl_3$.

TiJ_3: мол. вес 428,66; фиолетово-черные игольчатые кристаллы, которые устойчивы при нагревании в высоком вакууме до 300° и разлагаются при температуре >350° с образованием $TiJ_2 + TiJ_4$; в воде растворяются медленно и без выделения водорода.

Литература. Ia. Young C., Schumb W. C., J. Am. Chem. Soc., 52, 4233 (1930); Schumb W. C., Sundström R. F., ibid., 55, 596 (1933); Klemm W., Krose E., Z. anorg. Chem., 253, 209 (1947); für $TiBr_2$: Young R. C., Leaders W. M. in Fernelius W. C., Inorganic Syntheses, v. II, New York—London, 1946, p. 116.
I б. Sherfey J. M., J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 199 (1951).
II. Klemm W., Krose E., Z. anorg. Chem., 253, 209 (1947); Ehrlich P., Pietzka G., неопубликованные опытные данные; относительно TiJ_3: Fast J. D., Rec. trav. chim., 58, 174 (1939).
III. Billy M., Brasseur P., C. R., 200, 1765 (1935).

$TiCl_3 \cdot 6H_2O$]

$TiCl_4 \rightarrow TiCl_3 \rightarrow TiCl_3 \cdot 6H_2O$
189,73 154,27 262,39

$TiCl_3$ можно получить путем катодного восстановления $TiCl_4$, растворенного в соляной кислоте; в тех случаях, когда раствор содержит достаточную концентрацию $TiCl_3$, из него при насыщении HCl выпадает гексагидрат. Повидимому, присутствие соединений четырехвалентного титана задерживает кристаллизацию. Поэтому необходимо полностью восстановить в растворе соединения четырехвалентного титана.

Восстановление производят по методу Фишера, как указано ниже.

В качестве электролитической ванны служит толстостенный цилиндрический батарейный стакан (диаметром 7 *см*, высотой 9 *см*); в центре стакана находится глиняный цилиндр (диаметром 4,5 *см*, высотой 12 *см*). Этот цилиндр закреплен при помощи пробкового кольца, в котором имеется три отверстия: два—для пропускания расположенных по диаметру угольных анодов и третье—для трубки, отводящей образующийся при электролизе газообразный хлор. В свою очередь отверстие глиняного цилиндра закрыто резиновой пробкой. Через соответствующие отверстия проходит трубка для пропускания HCl, доходящая до дна сосуда, и короткая трубка для отвода газа, а также провод для подведения тока к катоду, изготовленному из платиновой пластинки. Можно также рекомендовать пропустить через кольцо еще одну стеклянную трубку для того, чтобы путем соответствующего пипетирования отдельных проб раствора можно было бы ориентироваться относительно степени восстановления $TiCl_4$.

19 *г* $TiCl_4$ добавляют по каплям при хорошем охлаждении и основательном перемешивании к 27 *мл* 25%-ного раствора соляной кислоты. В тех случаях, когда образующиеся при этом продукты гидролиза не переходят снова в раствор, последний необходимо отфильтровать через стеклянный пористый фильтр. Раствор вливают в глиняный цилиндр и в анодное пространство наливают до той же высоты 25%-ную соляную кислоту. Затем начинают процесс электролиза. При напряжении 12 *в* и плотности тока 2,5 *а* на 10 $см^2$ поверхности платины процесс электролиза должен продолжаться около 4 час. Одновременно сосуд охлаждают льдом (а при необходимости и холодильной смесью льда с поваренной солью) и ближе к концу электролиза раствор насыщают HCl. $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ предпочтительно выкристаллизовывается в тех случаях, когда раствор находится в спокойном состоянии; поэтому можно рекомендовать прерывать пропускание HCl на 10 мин. через каждые $^1/_2$ часа. При полноте восстановления уже через 1 час выделяется $TiCl_3 \cdot 6H_2O$; при этом образуется густая кашеобразная кристаллическая масса. Эту массу переносят в атмосфере двуокиси углерода на стеклянный фильтр с крупными порами и отсасывают маточный раствор. Кристаллы промывают небольшим количеством соляной кислоты, насыщенной HCl, затем эфиром и высушивают их в вакуум-эксикаторе, содержащем натронную известь. Таким путем можно получить $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ в виде мелких кристаллов.

Свойства. Светлофиолетовые гигроскопичные кристаллы, легкорастворимые в воде. При окислении в сухом воздухе медленно, а в сыром воздухе быстро обесцвечиваются с выделением белого гидрата TiO_2.

Будучи покрыт слоем эфира и насыщен пропущенным HCl, концентрированный раствор $TiCl_3$ образует очень неустойчивый, окрашенный в зеленый цвет изомерный гексагидрат [H. Stähler, H. Wirtwein, Ber. dtsch. chem. Ces., 38, 2619 (1905)].

Литература. Fischer W., частное сообщение, Hannover.

$TiBr_3 \cdot 6H_2O$

$$\underset{}{TiBr_4} \longrightarrow \underset{}{TiBr_3} \longrightarrow \underset{}{TiBr_3 \cdot 6H_2O}$$
$$\underset{367,56}{} \quad \underset{287,65}{} \quad \underset{395,77}{}$$

$TiBr_3 \cdot 6H_2O$ можно получить по точно такому же методу, как и $TiCl_3 \cdot 6H_2O$. 37 *г* $TiBr_4$ растворяют в 25 *мл* 34%-ной бромистоводородной кислоты и выливают в глиняный цилиндр. Восстановление проводят в течение 3 час. при токе 2,5 *а*.

Свойства. Красновато-фиолетовые кристаллы, которые плавятся при 115°. Растворимы в воде, метаноле, абсолютном спирте и ацетоне; нерастворимы в CCl_4 и бензоле. При взаимодействии с абсолютным эфиром происходит разложение.

Литература. См. синтез $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ (стр. 549) Olsen J. C., Ryan E. P., J. Am., Chem. Soc., **54**, 2215 (1932).

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ ТИТАН [ХЛОРИД ТИТАНА (IV)]

$TiCl_4$

$$\underset{79,90}{TiO_2} + \underset{24,02}{2C} + \underset{141,83}{2Cl_2} = \underset{189,73}{TiCl_4} + \underset{56,02}{2CO}$$

ПОЛУЧЕНИЕ

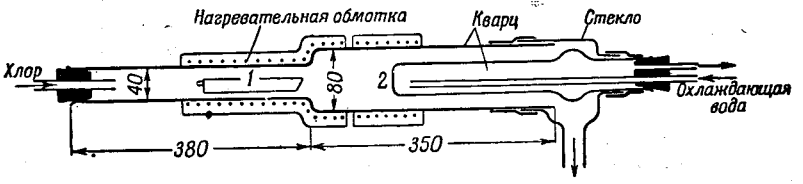
а) Хорошо перетертая смесь из 30 *г* продажной TiO_2 (ее техническое обозначение «искусственный рутил»; в том случае, когда применяется природный рутил, его необходимо предварительно очень мелко перемолоть в течение 24 час. на шаровой мельнице) с 15 *г* древесного угля или сажи и с 0,05 *г* двуокиси марганца в качестве катализатора перемешивают с водой и с 0,3 *г* растворимого крахмала до тестообраз-

ной массы. Путем периодического перемешивания при нагревании в сушильном шкафу из этой тестообразной массы изготовляют зернистый материал, который подвергают основательному прокаливанию в глиняном тигле под слоем сажи на пламени паяльной горелки.

В качестве прибора для хлорирования служит кварцевая трубка внутренним диаметром приблизительно 20 *мл* с приплавленной к ней под углом в 45° трубкой диаметром 8 *мм*. Эту тонкую трубку пропускают на достаточную глубину в перегонную колбу емкостью 150 *мл*, служащую приемником.

Поместив в трубку смесь, состоящую из TiO_2 и угля, весь прибор снова высушивают в токе двуокиси углерода, нагревая ее голым пламенем. Затем приемник охлаждают смесью льда с поваренной солью и медленно нагревают реакционную смесь в токе хлора до 450°. Без добавления катализатора или при недостаточном измельчении TiO_2 необходимо повысить температуру до 1000°. Время от времени, в особенности в конце операции, трубку нагревают пламенем горелки на ее протяжении между печью и приемником для удаления конденсированного в этом месте $TiCl_4$ и во избежание закупоривания трубки хлорным железом. При скорости пропускания хлора 3 *л/час* реакция заканчивается через 4—5 час. Приемник отделяют от прибора и через полученный таким путем $TiCl_4$ (выход около 40 *г*) просасывают в течение короткого времени ток сухого воздуха для удаления растворенного в нем хлора и в некоторых случаях $COCl_2$.

б) Простой лабораторный прибор, который можно с большим успехом применить для получения безводных хлоридов (твердых, жидких и газообразных), описан Кроллем и изображен на рис. 254. Он изготовлен из кварцевого стекла, которое для этой цели пригодно лучше, чем фарфор, так как поддается действию хлора лишь при значительно более высокой температуре с образованием в этом случае в качестве примеси единственного продукта реакции $SiCl_4$. Этот прибор состоит из трубки, имеющей расширенную часть; в расширенную часть, служащую конденсационным пространством для отгоняемых и возгоняемых веществ, вставлен пальцеобразный холодильник. Нагревательная обмотка печи разделена. Та часть обмотки, которая предназначена для более узкой части трубки, доходит до ее расширенной части и даже несколько дальше для предотвращения конденсации хлорида на месте перехода более узкой части трубки в более широкую. Расширенная часть трубки может быть в зависимости от надобности подвергнута слабому нагреванию. Кроме того, она выходит в свободное внешнее пространство. Это дает возможность при получении трудно поддающихся конденсации хлоридов (например, BCl_3) в случае надобности охлаждать эту часть трубки снегом, состоящим из



Р и с. 254. Получение безводных хлоридов по Кроллю.
Главная трубка и пальцеобразный холодильник изготовлены из кварца. *1*—реакционное пространство; *2*—конденсационное пространство. Размеры в миллиметрах.

твердого угольного ангидрида, который находится в надвигаемом на этот конец трубки деревянном ящике. Другие хлориды, которые при комнатной температуре являются жидкими (например, $TiCl_4$), конденсируются на пальцеобразном холодильнике и стекают при несколько наклонном положении трубки в приемный сосуд. Труднолетучие хлориды выделяются в твердом виде уже на пальцеобразном холодильнике.

При применении в качестве исходных продуктов самой чистой TiO_2 и сахарного угля, прокаленного в токе хлора, приспособление, описанное ниже, является излишним. Можно также отказаться от примешивания твердого угля, если вместо этого ток хлора будет содержать примесь CCl_4 или S_2Cl_2 (см. также получение $ZrCl_4$).

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА

Для того чтобы обесцветить сырой продукт и удалить примеси, как, например, $FeCl_3$, $VOCl_3$ и т. д., к смеси добавляют 1 *г* порошкообразной меди (ртуть или амальгама натрия также пригодны для этой цели) и нагретую до 90—100° жидкость обрабатывают, если это необходимо, при встряхивании с этими примесями в течение 15 мин.

Если прибавляют медные стружки, то нужно их брать в десятикратном количестве. Хорошее обесцвечивающее действие оказывает также олеиновая кислота, ее соли и другие органические соединения в количествах меньше 1% [C. K. Stroddard, E. Pietz, U. S. Bur. Mines Rep. Invest., 4153, 40 (1947)].

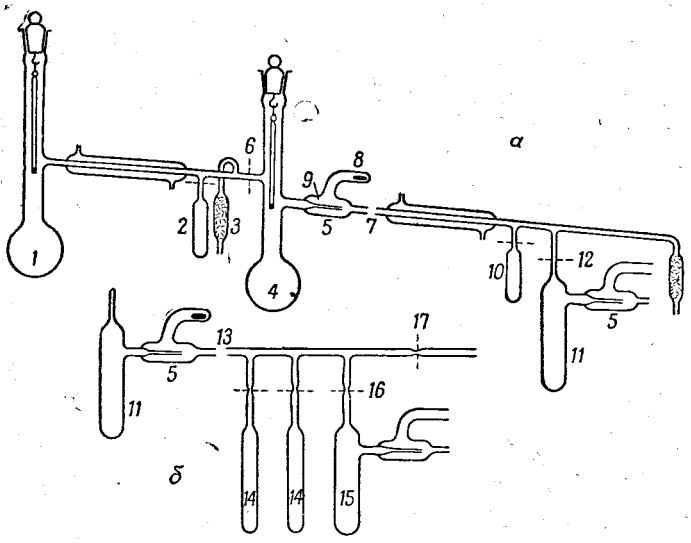
По английскому патенту 588657 (Pittsburgh Plate Glass Co) рекомендуется следующий метод очистки, в особенности для удаления следов ванадия. К сырому

продукту с содержанием 0,072% ванадия добавляют 0,1% стеарата железа. Пропуская сероводород, осаждают черно-бурный осадок сульфида, который отфильтровывают. После этого $TiCl_4$ содержит только 0,002% ванадия.

Охлажденный $TiCl_4$ отсасывают в вытяжном шкафу через хорошо высушенный фильтровальный тигель, и переводят фильтрат для дальнейшей очистки (удаление $SiCl_4$ и нелетучих растворенных гидратов) в стоящую рядом дестилляционную установку (рис. 255, *а*, *б*).

а) ПЕРЕГОНКА ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ

Шейка колбы *1* снабжена притертой пробкой с небольшим крючочком, на котором при помощи платиновой проволоки подвешен термометр. К боковой трубке, окруженной рубашкой холодильника, припаян небольшой приемник *2*



Р и с. 255. Перегонка для очистки четыреххлористого титана.

1—первая перегонная колба; *2*—приемник; *3*—трубка с P_2O_5; *4*—вторая перегонная колба; *5*—разбиваемый клапан; *6*—точка, около которой запаивают колбу *4*; *7*—точка, около которой припаивают колбу *4*; *8*—боек; *9*—точка надпиливания трубки; *10*—конденсационный сосуд; *11*—сосуд, в который перегоняют главную массу конденсата; *12*—точка, около которой запаивают сосуд *11*; *13*—точка, около которой припаивают сосуд *11*; *14*—сосуд для улавливания первой фракции; *15*—сосуд для отбора главной фракции; *16*—сужения трубок для запаивания отдельных частей установки; *17*—сужение трубки для запаивания всей установки.

для первой фракции и в виде ответвления трубка *3* с P_2O_5. Система заканчивается, в первую очередь, во второй перегонной колбе *4*, которая снабжена разбиваемым клапаном *5* (см. гл. I, стр. 50—52); через этот клапан колба впоследствии может быть соединена с другими частями установки. После сборки установки вплоть до клапана *5* колбы *1* и *4* основательно высушивают в токе воздуха, нагревая их пламенем горелки. После этого в колбу *1* вводят $TiCl_4$ и нагревают его при помощи масляной бани. После конденсации первой фракции в приемнике *2* последний запаивают, а главную массу перегоняют в колбу *4*, которую также запаивают около точки *6*. После этого производят дальнейшую перегонку при нормальном давлении. Для этой цели колбу *4* приплавляют около точки *7* к правой части установки (рис. 255,*а*) и эту часть подвергают путем многократной откачки и обратного введения воздуха основательному высушиванию. После этого, передвигая боек *8* при помощи магнита, разбивают уже слегка предварительно надпиленный при сборке установки тонкостенный разбиваемый клапан около точки *9*. После конденсации первой фракции в сосуде *10* главную массу перегоняют в сосуд *11*, который потом запаивают около точки *12*.

б) ПЕРЕГОНКА В ВАКУУМЕ

Сосуд *11* (рис. 255, *б*) припаивают у точки *13* и всю установку высушивают в высоком вакууме, нагревая ее голым пламенем горелки. Затем $TiCl_4$ замораживают жидким воздухом в сосуде *11*, открывают, как было описано выше, разбиваемый клапан *5* и, наконец, запаивают всю установку при давлении 10^{-4} *мм* рт. ст. в месте сужения *17*. Путем охлаждения сосуда *14* и постепенного нагревания сосуда *11* улавливают первую фракцию в сосуде *14*, после чего этот сосуд запаивают. Затем либо охлаждают сосуд *15* и конденсируют в нем главное количество продукта, затем повторяют после запаивания в местах сужения *16* перегонку в вакууме, либо $TiCl_4$ распределяют по нескольким приемникам *14* и т. д.

Свойства. Бесцветная жидкость с резким запахом, сильно дымящая на влажном воздухе; D 1,73; т. пл.—24,8°; т. кип. 136°. При растворении в воде $TiCl_4$ практически полностью подвергается гидролитическому расщеплению; при задержке гидролиза путем прибавления кислоты или при действии лишь незначительного количества воды в качестве промежуточных продуктов могут образоваться оксихлориды. $TiCl_4$ легко образует продукты присоединения с аммиаком, пиридином, хлоридами неметаллов и т. д.

Литература. Получение. а) Fischer W., частное сообщение, Hannover; б) Kroll W., Metall u. Erz, 36, 101, 125 (1939).

Предварительная очистка. Памфилов А. В., Худяков А. С., Штандель Е. Г., ЖПХ, 142, 232 (1935), равно как и дальнейшие работы Памфилова А. В. того же периода.

Перегонка. Arii K., Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., 22, 182 (1933); Sagawa T., ibid., 22, 959 (1933).

Описанная аппаратура применима вообще для перегонки и очистки сильно активных жидкостей, как, например, $POCl_3$, $SOCl_2$ и т. д.

Очистка $TiCl_4$ для определения атомного веса описана у Baxter G. P. et al., J. Am. Chem. Soc., 45, 1228 (1923); 48, 3117 (1926); Archibald E. H., The preparation of pure inorganic substances, New York, 1932, p. 184.

ГЕКСАХЛОРОТИТАНАТ (IV) АММОНИЯ $(NH_4)_2$ $[TiCl_6]$

$(NH_4)_2$ $[TiCl_6]$ представляет собой очень подходящий и легко поддающийся дозировке исходный материал для получения растворов титана в соляной кислоте, так как легко растворим в воде или в разбавленной соляной кислоте с образованием устойчивых растворов.

$$\underset{189,73}{TiCl_4} + 2\underset{107,00}{NH_4Cl} = \underset{296,72}{(NH_4)_2[TiCl_6]}$$

Получение гексахлоротитаната аммония осуществляется в особой установке, применяемой для получения многих других препаратов, путем осаждения из растворов, насыщенных хлористым водородом.

Для 100 *мл* объема осадка применяют широкогорлую коническую колбу емкостью 200 *мл* с хорошо закрывающим ее резиновым колпачком, снабженным тремя отверстиями («колпачок, применяемый в проведении процессов брожения»). В среднее отверстие введена смазанная каплей глицерина легко скользящая, но не пропускающая газа стеклянная мешалка, имеющая форму спирального сверла. Можно также рекомендовать пользоваться пришлифованной пробкой с припаянной к ней шоттовской мешалкой марки KPG. Присоединив мешалку при помощи отрезка толстостенной резиновой трубки, устойчиво прикрепленной к оси мотора или к его передаточному приводу, можно избежать затруднительного центрирования мешалки и выполнять ее сборку и разборку быстро и без особого труда. Мешалку необходимо вращать в том направлении, при котором жидкость посередине увлекалась бы вниз, так как в этом случае ее легче приводить во вращательное движение без риска разбрызгивания, а также потому, что таким путем лучше достигается перемешивание.

Колба укреплена за шейку при помощи зажима и погружена почти до начала шейки в охлаждающую баню таким образом, чтобы она охлаждалась также и снизу.

Трубка, подводящая газ, может и не быть погружена в раствор, так как при быстром перемешивании поглощение HCl протекает столь быстро, что скорость этого поглощения зависит почти единственно от скорости пропускания HCl. Таким образом устраняются также и трудности, связанные с возможной закупоркой трубки, через которую пропускается газ и т. п. Скорость пропускания HCl регулируют таким образом, чтобы над перемешиваемой осаждаемой смесью не образовывалось облачко, указывающее на начало потерь от испарения. Чем больше скорость перемешивания, тем быстрее можно пропускать HCl и тем скорее наступает конец реакции. Для полного насыщения 100 *мл* смеси, в которой осуществляется осаждение, требуется затрата не более 1 часа.

Ближе к концу процесса поглощения HCl пропускают через колбу медленно. Поглощение HCl и его окончание можно регулировать путем сравнения числа пузырьков в счетчике, присоединенном к сосуду, в котором производится осаждение, с числом пузырьков в счетчике, имеющемся в начале установки.

Для получения HCl необходимо в данном случае пользоваться непрерывно действующим прибором, позволяющим в широких границах быстро изменять скорость газовой струи; его действие должно по возможности начинаться быстро и вскоре после начала реакции обеспечивать образование возможно большего объема газа, не содержащего воздуха. По миновании надобности образование газа должно продолжаться лишь в течение короткого времени. Для выполнения всех этих условий Зейдель [Chem. Fabrik, 11, 408 (1938)] разработал прибор, который позволяет с хорошим выходом проводить реакцию между концентрированной HCl и концентрированной H_2SO_4 путем раздельного прибавления их по каплям в сосуд, наполненный стеклянными бусами, который имеет преимущества по сравнению с прибором, описанным на стр. 151.

При необходимости пользоваться лишь незначительными количествами HCl получение этого газа при помощи аппарата Киппа, содержащего NH_4Cl в кусках («нашатырь для лужения») и серную кислоту, является все же наиболее удобным, тем более что в этом случае высушивание газа оказывается излишним. Однако при получении более обильного количества HCl весьма неприятным обстоятельством оказывается вспенивание кислоты.

В раствор 6 *г* $TiCl_4$ в 100 *мл* разбавленной вдвое концентрированной соляной кислоты, содержащей около 4 *г* NH_4Cl, пропускают при 0° до насыщения газообразный HCl и затем при необходимости продолжают перемешивание без пропускания HCl еще дальше до тех пор, пока не закончится осаждение. При медленном оса-

ждении получают желтый $(NH_4)_2[TiCl_6]$ в виде крупных кристаллов величиной в среднем 0,1 *мм*. Осадок отделяют от главной массы маточного раствора путем быстрого отсасывания без заключительного просасывания водуха через осадок. Затем кристаллы быстро отжимают между листами фильтровальной бумаги. При применении для фильтрования асбеста последний необходимо несколько раз прокипятить с концентрированной соляной кислотой, после чего самым основательным образом промыть.

Свойства. Желтые октаэдры, кристаллизующиеся, по всей вероятности, по типу $K_2[PtCl_6]$; будучи смочены соляной кислотой, в закрытых сосудах эти кристаллы устойчивы в течение неограниченного времени; разлагаются при промывании безводным эфиром и при высушивании в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 с обильным выделением HCl; на влажном воздухе из них образуется белый продукт гидролиза, который, вопреки ожиданию, растворяется в воде с образованием прозрачного раствора.

Литература. Rosenheim A., Schütte O., Z. anorg. Chem., 26, 239 (1901); Fischer W., Seidel W., ibid., 247, 333 (1941); Seidel W., Fischer W., ibid., 247, 367 (1941).

ЧЕТЫРЕХБРОМИСТЫЙ ТИТАН [БРОМИД ТИТАНА (IV)]

$TiBr_4$

I. $$TiCl_4 + 4HBr = TiBr_4 + 4HCl$$
189,73 323,72 367,56 145,88

Метод, первоначально описанный Торпом в 1856 г. (пропускание HBr в нагретый $TiCl_4$ до тех пор, пока точка кипения не достигнет точки кипения $TiBr_4$), в дальнейшем был в связи с большой длительностью этой реакции (30 час.) изменен следующим образом.

В прибор (рис. 256) пропускают чистый сухой HBr, который конденсируют в сосуде *1*, охлаждаемом жидким воздухом или сухим льдом. После конденсации достаточного количества жидкости в точке *2* вскрывают трубку, $TiCl_4$ переливают в сосуд *3* и трубку снова запаивают в точке *4*. После этого при закрытом кране *5* и открытом кране *6* $TiCl_4$ медленно отгоняют в охлаждаемый сухим льдом сосуд *1*. При этом сначала наступает сравнительно бурная реакция; путем временного удаления охлаждающей жидкости по возможности обеспечивают доведение реакции до конца. Смесь газов (главным образом HCl) выпускают через кран *6*, а HBr конденсируют в сосуде *7* путем соответствующего охлаждения. Затем смесь доводят до комнатной температуры, чтобы реакция могла протекать дальше, и после этого повторяют несколько раз конденсацию новых порций HBr. В заключение сосуд *1*, уже содержащий очень чистый сырой продукт, запаивают около точки *8*. При желании можно припаять к сосуду у трубки *9* установку для перегонки (см., например, метод получения TiJ_4) и дополнительно очистить $TiBr_4$ путем перегонки в вакууме.

II. $$TiO_2 + 2C + 2Br_2 = TiBr_4 + 2CO$$
79,90 24,02 319,66 367,56 56,02

Этот метод получения, уже описанный для $TiCl_4$, изменяют лишь в том отношении, что

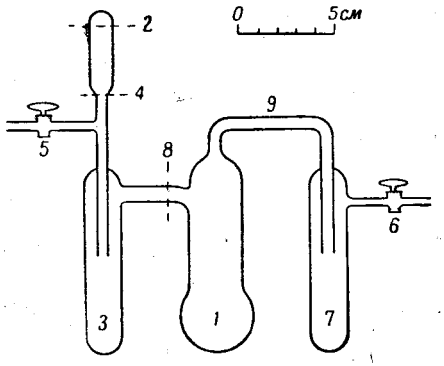


Рис. 256. Получение четырехбромистого титана.

1—сосуд для первой конденсации HBr; *2*—точка, около которой вскрывают трубку; *3*—сосуд для ввода $TiCl_4$; *4*—точка запаивания трубки после ввода $TiCl_4$; *5*, *6*—краны; *7*—сосуд для второй конденсации HBr; *8*—точка, около которой запаивают сосуд *1*; *9*—трубка, к которой может быть присоединена установка для перегонки.

вместо тока хлора через нагретую до 60° промывную склянку, содержащую 135 *г* брома, пропускают ток сухой двуокиси углерода, насыщенной таким образом парами брома. Смесь CO_2 с Br_2 пропускают через нагретую приблизительно до 600° реакционную смесь (30 *г* TiO_2 + +15 *г* древесного угля). В приемнике собирается смесь $TiBr_4$, CBr_4 и свободного брома. После отгонки обоих последних продуктов в токе чистой двуокиси углерода, пропускаемой пузырьками через расплавившуюся смесь, остается $TiBr_4$ с выходом около 80% в виде твердой при комнатной температуре массы. Дальнейшая очистка может быть произведена путем повторной перегонки.

III. $$Ti + 2Br_2 = TiBr_4$$
47,90 319,66 367,56

При наличии металлического титана $TiBr_4$ можно легко синтезировать из простых веществ (см. метод получения дигалогенидов титана). В толстостенную кварцевую трубку отвеши-

вают определенное количество (5—6 *г*) свежеперегнанного брома. Последний охлаждают сухим льдом и к нему добавляют сырого титана в некотором избытке против вычисленного количества. Затем трубку запаивают в высоком вакууме. Как только после удаления охлаждающей смеси бром начнет плавиться, происходит реакция, сопровождающаяся явлениями воспламенения. После вскрытия трубки образовавшийся $TiBr_4$ отгоняют; он может быть затем подвергнут дальнейшей очистке путем повторной перегонки (см. TiJ_4).

Свойства. Янтарно-желтые октаэдрические кристаллы, *D* 3,25. Т. пл. 40°; т. кип. 230°. Кристаллизуется по типу $D1_1$. Чрезвычайно гигроскопичное вещество; при поглощении влаги подвергается гидролизу. Очень легко растворяется в спирте; умеренно растворимо в эфире; растворимо в 34%-ной бромистоводородной кислоте и в концентрированной соляной кислоте.

Литература. I. Biltz W., Keunecke E., Z. anorg. Chem., **147**, 171 (1925); Klemm W., Tilk W., v. Müllenheim S., ibid., **176**, 1 (1928).
II. Olsen J. C., Ryan E. P., J. Am. Chem. Soc., **54**, 2215 (1932); Young R. C. in Fernelius W. C., Inorganic Syntheses, v. II, New York—London, 1946, p. 114.
Очистка для определения атомного веса: Baxter G. P., Butler A. Q., J. Am. Chem. Soc., **50**, 408 (1928); Archibald E. H., The preparation of pure inorganic substances, New York, 1932, p. 185.

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЕ И ЧЕТЫРЕХБРОМИСТЫЕ СОЛИ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И ТОРИЯ [ХЛОРИДЫ И БРОМИДЫ ЦИРКОНИЯ (IV), ГАФНИЯ (IV) И ТОРИЯ (IV)]

$ZrCl_4$, $HfCl_4$, $ThCl_4$, $ZrBr_4$, $HfBr_4$, $ThBr_4$

$ZrCl_4$

$$ZrO_2 + 2C + 2Cl_2 = ZrCl_4 + 2CO$$
123,22 24,02 141,83 233,05 56,02

Хорошо перемешанную смесь 1 части ZrO_2 с 2 частями прокаленной сажи или сахарного угля нагревают в фарфоровой лодочке в токе хлора при 500°; можно также—и это даже лучше—подвергнуть хлорированию одну ZrO_2 смесью газообразных хлора и CCl_4 при нагревании этой смеси начиная от 350° и при повышении температуры до 700°. При этом хлор предварительно пропускают пузырьками через заранее нагретую до 70° промывную склянку, содержащую CCl_4.

Устройство прибора соответствует описанному на стр. 220 для получения $BeCl_2$; однако при работе со смесью газообразных хлора и CCl_4 необходимо к трубке *1* присоединить по пути ловушку для конденсации непрореагировавшего CCl_4. Ввиду того что возгоняющийся при 331° $ZrCl_4$ плохо конденсируется обратно, лучше применять трубку длиной 600 *мм*, изготовленную из стекла супремакс. Дальнейшую вторичную возгонку при 300—350° проводят в токе водорода, благодаря чему удается лучше отделить содержащиеся в хлориде окись и $FeCl_3$.

Другой метод получения. Техническое хлорирование ZrC, полученного из $ZrSiO_4$ описано В. Кроллем и сотрудниками [Transact. Electrochem. Soc., 89, 263 (1946); 92, 187 (1947); J. Electrochem. Soc., 94, 1 (1948)].

Свойства. Белый кристаллический порошок. *D* 2,80. Т. возг. 331; т. пл. 438° (под давлением). Кристаллизуется по типу $D1_1$. На влажном воздухе образует облако соляной кислоты и интенсивно разлагается водой с образованием оксихлорида. Растворим в спирте и эфире.

$HfCl_4$, $ThCl_4$

$HfCl_4$ и $ThCl_4$ могут быть получены таким же путем; вместо смеси газообразных паров хлора и CCl_4 для получения $ThCl_4$ рекомендуется обработка смесью хлора с S_2Cl_2, так как в этом случае можно проводить реакцию не при 900°, а при 700°.

$ZrBr_4$, $HfBr_4$, $ThBr_4$

Получение бромидов в токе азота, содержащего пары брома, требует проведения реакции при высокой температуре, чтобы она могла протекать с приемлемой скоростью. Обычно смесь окиси с углем необходимо нагревать приблизительно до 1100°; этой температуры можно легко достигнуть с помощью газовоздушной паяльной горелки, окружив нагреваемую кварцевую трубку пористыми огнеупорными камнями («диатомитовыми камнями»).

Относительно получения $HfBr_4$, равно как получения низших бромидов $HfBr_3$ и $HfBr_2$, см. [W. C. Schumb, C. K. Morehouse, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2696 (1947)].

Литература. Lely D., Hamburger L., Z. anorg. Chem., **87**, 209 (1914); Voigt A., Biltz W., ibid., **133**, 277 (1924); Hönigschmid O., Zintl E., González F., ibid., **139**, 293 (1924); de Boer J. H., Fast J. D., ibid., **187**, 177 (1930); Fischer W., Gewehr R., Wingchen H., ibid., **242**, 161 (1939); Coughlin J. P., King E. G., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2262 (1950); относительно бромидов: Young R. C., Fletcher H. G. in Booth H. S., Inorganic Syntheses v. I., New York—London, 1939, p. 49, 51.

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ ТОРИЙ [ХЛОРИД ТОРИЯ (IV)]

$[ThCl_4 \cdot 8H_2O]$

Раствор гидроокиси тория в избытке соляной кислоты упаривают до консистенции сиропа

и дают охладиться, после чего образуются кристаллы. Для дальнейшей очистки, в особенности от примеси железа и кремнезема, можно рекомендовать перемешивание продукта реакции в эфирно-водном растворе соляной кислоты. Аппаратурное оформление подобно описанному на стр. 553 для получения $(NH_4)_2$ $[TiCl_6]$.

Кристаллы растворяют в точно необходимом количестве 6 н. HCl; раствор фильтруют через асбест и для удаления железа его два раза экстрагируют эфиром. При упаривании раствора выпадает кремниевая кислота, которую также отфильтровывают. В фильтрат, охлажденный до 0°, пропускают до насыщения газообразный HCl. К раствору добавляют равный объем эфира и смесь обрабатывают путем пропускания HCl до тех пор, пока она не станет однородной. Из раствора выкристаллизовывается $ThCl_4 8 \cdot H_2O$ в виде чисто белых кристаллов, которые отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают.

Свойства. Мол. вес 518, 08. На влажном воздухе кристаллы расплываются; в воде и спирте они хорошо растворимы.

Литература. Kremer C. B., J. Am. Chem. Soc., 64, 1009 (1942).

ЧЕТЫРЕХИОДИСТЫЕ ТИТАН, ЦИРКОНИЙ И ТОРИЙ [ИОДИД ТИТАНА (IV), ИОДИД ЦИРКОНИЯ (IV), ИОДИД ТОРИЯ (IV)]

TiJ_4 (ZrJ_4, ThJ_4)

При описываемых ниже методах синтеза I и II исходным материалом является титан, полученный из $TiCl_4$ и натрия; титан приводят во взаимодействие с парами иода. По методу III для этого синтеза применяют имеющийся в продаже сплав титана с алюминием, так называемый альтам 70% (т. е. содержащий 70% титана); этот сплав в виде мелкого порошка кипятят с раствором иода в CS_2. Из обоих образующихся при этом иодидов AlJ_3 после удаления растворителя оказывается связанным в виде нелетучего комплекса $KAlJ_4$, в то время как TiJ_4 может быть отогнан. Последний из указанных методов можно рекомендовать для получения более значительных количеств препарата.

$$\underset{47,90}{Ti} + \underset{507,64}{2J_2} = \underset{555,54}{TiJ_4}$$

I. 20 *г* сырого титана после его обработки разбавленной фтористоводородной кислотой, промывания дестиллированной водой и высушивания абсолютным спиртом помещают в среднюю грушевидную часть *1* прибора из тугоплавкого стекла, изображенную на рис. 257 (для соблюдения особенно точных условий проведения

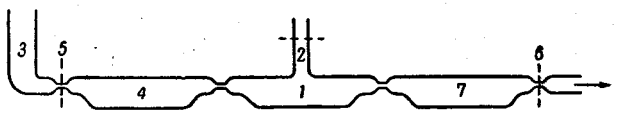


Рис. 257. Получение четырехиодистого титана по Блохеру и Кэмпбеллу.

1—средняя грушевидная часть прибора; *2*—место запаивания части прибора; *3*—трубка для ввода иода; *4*—левая грушевидная часть прибора; *5*—место запайки трубки *3*; *6*—место запайки конца трубки; *7*—правая грушевидная часть прибора.

опыта желательно применение кварцевого стекла). Эту часть прибора запаивают около точки *2* на возможно близком расстоянии от грушевидной части. Затем прибор нагревают голым пламенем горелки, откачивая газы при закрытом при помощи резиновой пробки отверстии вводной трубки *3*. После этого 100 *г* дважды возогнанного и тщательно высушенного иода всыпают через отверстие трубки *3* и переводят его в сплавленном виде в левую грушевидную часть прибора *4*, после чего запаивают у точки *5* трубку *3*. Затем грушевидную часть *4* охлаждают сухим льдом, создают в приборе вакуум порядка 10^{-3} *мм* рт. ст. и в суженной части *6* запаивают конец трубки. После нагревания средней грушевидной части прибора до 525° обе его боковые грушевидные части *4* и *7* попеременно нагревают и охлаждают воздухом и таким образом медленно перегоняют пары иода в обе стороны над нагретым металлом. После трехкратного прохождения паров иода над металлом реакция заканчивается. Из расчета на взятый в реакцию титан реакция протекает количественно. Присутствующие неметаллические примеси остаются в части при-

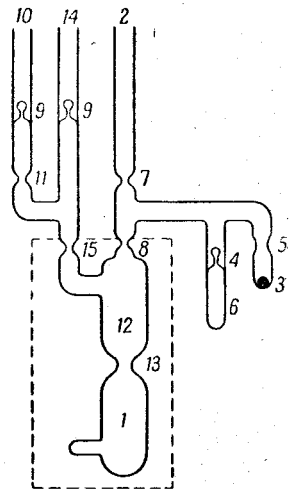


Рис. 258. Получение четырехиодистого титана по Фасту.

1—сосуд, в который вводится титан; *2*—трубка, соединяемая с насосом; *3*—боек; *4*—тонкая промежуточная стенка сосуда *6*; *5*—точка запаивания сосуда с бойком; *6*—сосуд с иодом; *7*, *8*, *11*, *15*—сужения трубок, служащие для запаивания; *9*—тонкая промежуточная стенка в трубке *10*; *10*—трубка для присоединения высоковакуумного насоса; *12*—сосуд для собирания возгона TiJ_4; *13*—сужение, предназначенное для запайки сосуда *1*; *14*—трубка для перераспределения.

бора *1*. При желании еще раз подвергнуть возгонке полученное соединение или разделить его на несколько порций можно припаять к части прибора *8* еще несколько добавочных грушевидных сосудов, как это было указано при описании получения $BeCl_2$ (стр. 419).

II. При необходимости особо тщательной работы можно поступать следующим образом. 2 *г* титана в порошке помещают в сосуд *1* прибора из стекла пирекс, изображенного на рис. 258, и в течение часа нагревают его до 500° при действии высоковакуумного насоса, присоединенного к трубке. После охлаждения до комнатной температуры разбивают с помощью приводимого в движение магнитом бойка *3* тонкую стеклянную промежуточную стенку *4*. Боек в дальнейшем удаляют из прибора путем запаивания сосуда в точке *5*.

Таким образом сосуд *6*, в котором находятся 10 *г* иода, соединяют с прибором. Только после этого производят запайку в сужении *7* и отключают насос. Пары иода тотчас же вступают в реакцию с титаном, в случае необходимости при небольшом подогревании и количественно образуют TiJ_4 (при получении ZrJ_4 необходимо в течение нескольких часов подогревать в электрической печи до 200°). По окончании реакции трубку запаивают в сужении *8*. Выделившиеся при этом газы откачивают после разрушения промежуточной стенки *9* действием присоединенного к трубке *10* высоковакуумного насоса. После запаивания сужения *11* TiJ_4 можно возгонать из сосуда *1* в сосуд *12* путем нагревания, после чего трубку запаивают в сужении *13*. Через соединительную трубку *14* вещество можно после откачивания насосом небольших количеств газов (которые могли выделиться во время возгонки) перераспределить по желанию еще дальше. В противном случае в сужении *15* прибор снова запаивают. ZrJ_4 и ThJ_4 могут быть получены подобным же путем.

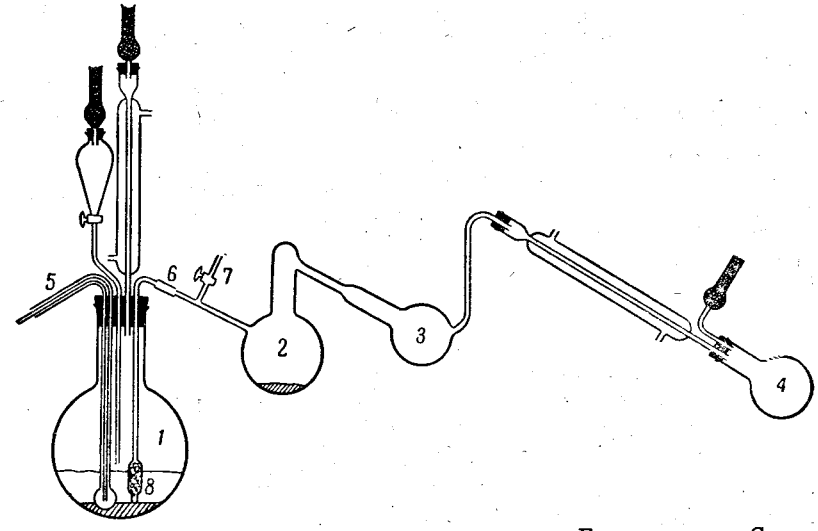


Рис. 259. Получение четырехиодистого титана по Блюменталю и Смиту.
1—колба емкостью 2 *л*; *2*—колба емкостью 500 *мл*; *3*—колба емкостью 250 *мл*; *4*—приемник; *5*—стеклянная трубка с шариком; *6*—резиновая соединительная трубка; *7*—кран; *8*—фильтровальный тампон из стеклянной ваты.

III. При работе по методу Блюменталя и Смита прибор состоит из двухлитровой длинногорлой круглодонной колбы *1* (рис. 259), двух меньших круглодонных колб *2* и *3* (500 *мл*, 250 *мл*), холодильника и приемника *4* (250 *мл*). Через резиновую пробку, закрывающую большую колбу, проходят: 1) стеклянная трубка *5* с выдутым на ее нижнем конце закрытым шариком; эта трубка служит нагревателем, так как в нее при помощи тонкой резиновой трубки пропускают достигающую до шарика струю горячего пара; 2) капельная воронка; 3) обратный холодильник и 4) стеклянная трубка, в которую на ее расширенном конце помещен фильтрующий тампон из стеклянной ваты. Благодаря тому, что все отверстия, ведущие во внешнюю атмосферу, защищены осушительными трубками, наполненными силикагелем, обеспечена невозможность проникновения в прибор влаги из воздуха.

Перед началом опыта в колбу *2* помещают 10 *г* KJ. Собранный прибор высушивают нагреванием голым пламенем при пропускании через него воздуха. Быстро вынув из колбы *1* резиновую пробку, в нее вносят 127 *г* иода, растворенного в 600 *мл* CS_2, и 50 *г* мелкого порошка сплава альтама 70% (соответственно, $^1/_2$ моля свободного титана с учетом содержания в нем окисла). Пропуская пар в нагревательную трубку, раствор нагревают до кипения. При соответствующем встряхивании после часового нагревания количественно образуются иодиды (TiJ_4 и AlJ_3), растворимые в CS_2.

После охлаждения до комнатной температуры раствор, профильтрованный через тампон из стеклянной ваты, вытесняют путем пропускания через обратный холодильник сухого воздуха в колбу *2*. Это осуществляют по стадиям, так как каждый раз раствор иодида должен вследствие отгонки CS_2 из колбы *2* в колбу *4* становиться все более концентрированным. В заключение из капельной воронки приливают еще три раза по 100 *мл* CS_2 для промывания продукта, который также переводят в колбу *2*. Отключив резиновую соединительную трубку *6*, колбу *1* удаляют. Колбы *2* и *3* нагревают на водяной бане при 80° до тех пор, пока весь CS_2 не отгонится в колбу *4*. При медленном пропускании сухого азота через

открытый кран *7* колбу *2* сильно нагревают горелкой, а колбу *3* охлаждают холодной водой. При этом AlJ_3 соединяется с KJ с количественным образованием нелетучего $KAlJ_4$, между тем как TiJ_4 перегоняется в колбу *3*. Когда уже более не будет заметно присутствия окрашенных паров, перегонку можно считать законченной.

Выход достигает 90% сырого продукта с содержанием 95,1% TiJ_4, 4,6% свободного иода и 0,3% иодидов других металлов. Ввиду того что 98% CS_2 могут быть выделены обратно для повторного процесса, а из сплава $KAlJ_4$ могут при окислении воздухом обратно получены KJ и J_2 по уравнению $4KAlJ_4+3O_2=4KJ+Al_2O_3+6J_2$, описываемый метод следует считать весьма подходящим для получения больших количеств препаратов.

IV. ЕЩЕ ОДИН МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ

При отсутствии металлического титана можно получить TiJ_4 по Отфейю (1867 г.). Метод работы одинаков с описанным в п. I для получения $TiBr_4$.

Свойства. Красно-бурые октаэдры, кристаллизующиеся по типу $D1_1$; при долгом стоянии они переходят в модификацию более низкой степени симметрии. D 4,40. Т. пл. 150°; т. кип. 377°.

Сильно дымит на воздухе; быстро растворяется в воде, подвергаясь гидролитическому разложению.

Литература. I. Blocher J. M., Campbell I. E., J. Am. Chem. Soc., 69, 2100 (1947).
II. Fast J. D., Z. anorg. Chem., 239, 146 (1938).
III. Blumenthal W. B., Smith H., Ind. Eng. Chem., 42, 248 (1950).
IV. Biltz W., Keunecke E., Z. anorg. Chem., 147, 171 (1925); Klemm W., Tilk W., v. Müllenheim S., Z. anorg. Chem., 176, 1 (1928).

ХЛОРОКИСЬ ЦИРКОНИЯ (ОКСИХЛОРИД ЦИРКОНИЯ)

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

Соответствующее безводное соединение неизвестно. Из встречающихся гидратов с 2, 3, 5, 6 и 8 молекулами воды последний является наиболее важным, так как он выкристаллизовывается из водного раствора, содержащего HCl в виде труднорастворимого соединения. Плоский минимум на кривой растворимости при 0° соответствует содержанию приблизительно 1,2 *г* $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ на 100 *мл* воды; он наблюдается при содержании 7—8 молей HCl на 1 *л* раствора. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ легко поддается перекристаллизации и поэтому очень легко может быть получен в чистом состоянии.

ПОЛУЧЕНИЕ

$$\underset{123,22}{ZrO_2} \rightleftharpoons \underset{322,29}{ZrOCl_2 \cdot 8H_2O}$$

I. Ввиду того что встречающийся в природе силикат циркония $ZrSiO_4$ (циркон) поддается переработке труднее, то при получении хлорокиси циркония приходится чаще всего исходить из циркониевой руды ZrO_2 (бадделейита), которая после предварительного прокаливания и перемола в тончайший порошок (с отсеиванием более крупных частичек через шелковое сито) может быть переведена в сульфат путем упаривания или многодневной обработки ее избытком концентрированной H_2SO_4 при нагревании. Для того чтобы избежать образования корок, прочно пристающих к стенкам, необходимо при этом часто перемешивать смесь. После охлаждения избыток H_2SO_4 отсасывают от смеси, состоящей из образовавшегося $ZrSO_4$ и еще не прореагировавшего ZrO_2, через стеклянный пористый фильтр и применяют остаток для новой операции переведения в раствор. Твердый остаток вносят при интенсивном помешивании небольшими порциями в воду таким образом, чтобы при этом не происходило заметного разогревания. Сульфат растворяется медленно; иногда к воде добавляют небольшое количество соляной кислоты. После многочасового стояния молочную муть, состоящую из твердой непрореагировавшей ZrO_2 и SiO_2, соответственно, из $ZrSiO_4$ отфильтровывают.

Из раствора, содержащего небольшое количество серной кислоты, гидроокись осаждают аммиаком и отфильтровывают. Если в осадке оказывается значительное содержание кремния, то его растворяют в концентрированной соляной кислоте, упаривают раствор досуха и еще несколько раз упаривают с HCl. После нового растворения остатка в воде SiO_2, а также небольшое количество основного хлорида циркония остаются в виде нерастворимого остатка. При отсутствии кремния свежеполученный гель обрабатывают холодной соляной кислотой и дают после насыщения раствора HCl или после добавления концентрированной соляной кислоты выкристаллизоваться хлорокиси циркония. Затем кристаллы отфильтровывают и промывают 8 н. HCl.

II. При более значительном содержании SiO_2 и в других случаях можно рекомендовать при наличии платиновой посуды растворять ZrO_2 не в чистой H_2SO_4, а лучше в смеси из концентрированной H_2SO_4+40%-ной HF и упаривать смесь при не слишком высокой температуре. Дальнейшая обработка производится, как было указано при описании метода I.

III. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ может быть получена также и следующим способом.

Суспензию свежеосажденной гидроокиси циркония в воде растворяют на холоду в раз-

бавленной HCl, после фильтрования раствор $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ доводят путем упаривания или путем добавления концентрированной соляной кислоты до кристаллизации. Выпадающий из раствора K_2ZrF_6 при добавлении аммиака осадок основного фторида должен быть для удаления HF немного упарен с концентрированной H_2SO_4, прежде чем из содержащего серную кислоту раствора можно будет путем прибавления аммиака осадить чистую гидроокись.
IV. $ZrCl_4$ растворяют в воде без нагревания, иногда с добавлением соляной кислоты. После фильтрования хлорокись циркония промывают 7—8 н. HCl.

Сырые продукты, полученные при хлорировании циркониевых минералов, которые в случае затруднительности их переведения в растворимое состояние должны быть подвергнуты обработке хлором при 1000°, могут таким путем быть непосредственно подвергнуты очистке.

ОЧИСТКА ПУТЕМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХЛОРОКИСИ

V. Способность $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ легко растворяться в воде и, наоборот, с трудом растворяться в холодной 7—8 н. (т. е. в 25—30%-ной) соляной кислоте, делает это соединение весьма пригодным для препаративной очистки солей циркония. Правда, при этом все же не достигается полного выделения. Однако при этом достигается то преимущество, что отделенными оказываются не только алюминий, железо, ниобий, тантал, редкие земли и многие другие элементы, но и титан, окончательное отделение которого иным путем сопряжено с трудностями. Так, например, однократная перекристаллизация снижает содержание алюминия с 0,035 до 0,0015%; снижение содержания железа при этом, вероятно, имеет тот же порядок величины. Таким образом, переосаждение хлорокиси является более действенным, чем переосаждение сульфата, описанное на стр. 568.

Ввиду того что эквивалентная растворимость $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ имеет ту же величину, что и растворимость соответствующей циркониевой соли, соотношение Hf/Zr остается без изменения.

Раствор $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, содержащий значительное количество соляной кислоты, упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и обрабатывают равным объемом концентрированной соляной кислоты; раствор нагревают, избегая больших потерь HCl, и при необходимости добавляют 25%-ную HCl до тех пор, пока при нагревании не растворится весь осадок и пока в 100 *мл* раствора останется не более 39 *г* хлороокиси, соответственно, 15 *г* ZrO_2. Перемешивая механической мешалкой, температуру сначала снижают до температуры ладони и затем охлаждают раствор льдом. После 30-минутного перемешивания при 0° раствор фильтруют через стеклянный фильтр средней пористости (№ 3) и промывают 25%-ной HCl, охлажденной до 0°.

Фильтрат содержит еще около 1,5 *г* хлорокиси на каждые 100 *мл*, т. е. приблизительно 0,6 *г* ZrO_2.
VI. Более простым для выполнения, однако, разумеется, не приводящим к столь полному осаждению, является следующий метод.

25 *г* $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ переводят в раствор, содержащий 6 *мл* концентрированной HCl на 100 *мл* воды. Раствор нагревают до 70° и фильтруют. Фильтрат упаривают до 75 *мл* и, не перемешивая, дают ему охладиться. Выкристаллизовавшуюся соль отсасывают через стеклянный пористый фильтр и промывают холодным раствором спирта в концентрированной соляной кислоте (1 : 1), в котором хлорокись очень малорастворима. Таким образом получают 10 *г* очищенного продукта. Дополнительно 7 *г* соли может быть добыто из маточного раствора путем дальнейшего упаривания и новой кристаллизации.

Синонимы. Цирконилхлорид. Хлористый цирконил.
Свойства. Призмы или иглы тетрагональной системы. На влажном воздухе расплывается; в сухом воздухе приобретает матовый вид с выделением HCl. Растворима в воде, подвергаясь в незначительной степени гидролизу; растворима в спирте. При нагревании в токе HCl образуются гидраты с меньшим содержанием воды; при нагревании на воздухе постепенно утрачивает свою растворимость в воде с отщеплением HCl; при прокаливании образуется двуокись.

При осаждении спиртового раствора действием эфира или ацетона образуется хлористый дицирконил $Zr_2O_3Cl_2 \cdot 5H_2O$, мало растворимый в воде и выделяющийся в виде осадка при стоянии в течение многих месяцев из разбавленного водного раствора хлористого цирконила.

ХЛОРОКИСЬ ГАФНИЯ (ОКСИХЛОРИД ГАФНИЯ)

Получение и свойства $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ практически сходны с получением и свойствами соответствующих соединений циркония.

Литература. I. Falinski, M., Ann. chimie, (11) 16, 237 (1941).
II. Moser L., Lessing R., Monatsh. Chem., **45**, 327 (1924); Lister B. A., J. Chem. Soc. (London), **1951**, 3123.
III. Venable F. P., Bell J. M., J. Am. Chem. Soc., **39**, 1599 (1917); Smith M. M., James C., ibid., **42**, 1765 (1920); Hönigschmid O., Zintl E., González F., Z. anorg. Chem., **139**, 293 (1924).
IV. v. Siemens H., Zander H., Wiss. Veröff. Siemens-Konzern., **2**, 484 (1922).

V. Fischer W., Zumbusch M., Z. anorg. Chem., 252, 249 (1944); Hönigschmid O., Zintl E., González F., ibid., 139, 293 (1924); Archibald E. H., The preparation of pure inorganic Substances, New York, 1932, p. 187.
VI. Schumb W. C., Pittman E., in Fernelius W. C., Inorganic Syntheses, v. II, New York—London, 1946, p. 121.

НИЗШИЕ ОКИСЛЫ ТИТАНА

TiO, Ti_2O_3

I. Самым надежным методом получения определенных низших окислов титана является метод спекания с помощью металлического титана:

$$Ti + 3TiO_2 = 2Ti_2O_3; \quad Ti + TiO_2 = 2TiO$$
$$47{,}90 \quad 239{,}70 \quad 287{,}60 \quad 47{,}90 \quad 79{,}90 \quad 127{,}80$$

Из измельченных до величины булавочной головки стружек титановой пластинки удаляют при помощи магнита те частицы, которые под влиянием их обработки инструментами могут содержать некоторые количества железа.

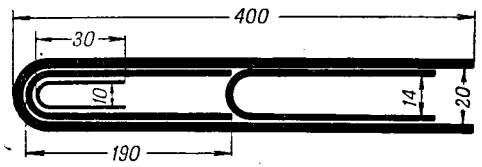


Рис. 260. Синтез низших окислов титана.

Измельченный металл протравливают разбавленной фтористоводородной кислотой и после промывания спиртом и ацетоном быстро высушивают. Соответствующие смеси с TiO_2 спрессовывают в таблетки или палочки. Для нагревания смеси до 1600° в высоком вакууме применяют прибор, изображенный на рис. 260.

Два тигля Таммана из спекшегося глинозема (диаметром 10 и 14 *мм*) вставляют в закрытую с одной стороны внешнюю трубку диаметром 20 *мм*, длиной 400 *мм* из того же самого материала. Средняя трубка (диаметром 14 *мм*) закрыта, как это показано на рисунке, неплотно дном второго трубчатого тигля такого же диаметра. Внешняя трубка присоединена при помощи пришлифованного соединения, смазанного пицеином, к высоковакуумной установке. Последовательное присоединение трех вставленных друг в друга тиглей применяют в связи с тем, что при требуемой высокой температуре 1600° внешняя корундовая трубка не является вполне газонепроницаемой. При этой температуре давление повышается от хорошего высокого вакуума до 1 *мм* рт. ст. при применении новых трубок приблизительно через 10 мин., при применении более старых трубок—даже еще скорее. Поэтому во время нагревания необходимо непрерывно оставлять насос в действии. Непрерывное действие насоса предотвращает при описанном выше расположении тиглей взаимодействие обрабатываемого вещества с диффундирующим в эти тигли водородом, который в первую очередь приходится в данном случае иметь в виду, так как именно водород применяется для вытеснения других газов из пространства между угольной и корундовой нагревательными трубками.

При нагревании указанным образом смеси в течение 15 мин. до 1600° в печи Таммана реакция, повидимому, не доходит до конца. Металлический титан еще не реагирует полностью, но он делается настолько хрупким, что его удается очень легко растереть в порошок в агатовой ступке. Этот тонкий порошок нагревают во второй раз, после чего он становится гомогенным.

Если в этом синтезе в качестве исходного материала будет взят порошкообразный титан, то достаточно и однократного продолжительного нагревания (в течение $^1/_2$ часа при 1600°).

Описанный метод применим вообще и для получения других низших окислов элементов, подобных титану, как, например, окислов циркония, гафния, ванадия, ниобия и других.

Во многих случаях не для каждого отдельного препарата удобно исходить из самого металла; в таких случаях синтезируют в большом количестве какое-нибудь соединение с более низким содержанием кислорода в качестве основного препарата.

II. Восстановление TiO_2 в токе водорода имеет своим результатом при температуре 1250° образование соединения, соответствующего формуле $TiO_{1,6}$; согласно данным русских исследователей, при взаимодействии TiO_2 с водородом в температурных пределах от 1200 до 1500° образуется Ti_2O_3, а выше 1500°—даже следы TiO. При восстановлении TiO_2 в токе водорода, содержащего пары $TiCl_4$, при температуре не выше 1000° получают наряду с другими продуктами в небольшом количестве фиолетовую Ti_2O_3.

III. При применении угля для восстановления TiO_2 не вполне исключена возможность образования смешанных кристаллов состава TiO—TiC. По Скомету, Ti_2O_3 образуется при 20-часовом нагревании в вакууме до 1400° в соответствии с уравнением $2TiO_2+C=Ti_2O_3+CO$; эти данные совпадают с наблюдениями Юнкера, который лишь при 1600° наблюдал образование значительного количества карбида.

Свойства. TiO: мол. вес 127,80°; золотисто-желтый порошок; D 4,89; т. пл. 1750°, кристаллизуется по типу B1 (тип NaCl); фаза каменной соли характеризуется значительными границами однородности ($TiO_{1,3}$—$TiO_{0,6}$); TiO растворяется в разбавленной HCl, соответственно, H_2SO_4, частично окисляясь соответственно уравнению

$$Ti^{2+} + H^+ = Ti^{3+} + {}^1/_2H_2.$$

Ti_2O_3: мол. вес 143,80; темнофиолетовый порошок; D 4,49; т. пл. около 1900°; кристаллизуется по типу $D5_1$.

Литература. I. Ehrlich P., Z. Elektrochem., **45**, 362 (1939).
II. Friederich E., Sittig L., Z. anorg., Chem., **146** 127 (1925); Белякова, Комар А., Михайлов В., Металлург, **14**, 23 (1939); Lunde G., Z. anorg. Chem., **164**, 341 (1927).
III. Shomate C. H., J. Am. Chem. Soc., **68**, 310 (1946); Junker E., Z. anorg. Chem., **228**, 97 (1936).

ДВУОКИСЬ ТИТАНА [ОКИСЬ ТИТАНА (IV)]

TiO_2

TiO_2 кристаллизуется в виде рутила, анатаза и брукита в трех модификациях, устойчивость которых убывает в приведенной выше последовательности. Синтез брукита, повидимому, еще надежно не разработан. Анатаз образуется, между прочим, путем гидролиза галогенидов титана при не слишком высоких температурах (600°) или при слабом прокаливании (<700°) осажденной титановой кислоты. Решетка становится устойчивой вследствие наличия адсорбированных анионов, из которых опять-таки особенно активными являются сульфатные и фосфатные ионы. Чистая, прокаленная при высокой температуре TiO_2 всегда кристаллизуется в решетке рутила.

I. $$TiCl_4 \longrightarrow TiO_2$$
$$189{,}73 \quad 79{,}90$$

Очень чистую TiO_2 можно легко получить путем гидролиза предварительно очищенного и многократно перегнанного $TiCl_4$. Хлорид подвергают гидролизу в охлажденных льдом сосудах из иенского стекла и остающуюся в растворе титановую кислоту осаждают аммиаком. После часового кипячения осадок отфильтровывают и основательно промывают до исчезновения реакции на хлор (можно также перед промыванием снова растворить осадок в соляной кислоте и осадить аммиаком). Осадок высушивают при 107° и прокаливают в течение часа при 800°. Рекомендуется этот продукт хорошо перемолоть, затем еще раз промыть до исчезновения реакции на хлор и снова прокалить при 1000°. Полученная таким образом TiO_2 после прокаливания имеет чисто белый цвет или окрашена в слабосерый цвет. Пожелтение объясняется примесью следов железа.

Другие методы получения.

II. Чтобы получить лучше фильтрующийся осадок, было предложено проводить гидролиз в присутствии $(NH_4)_2SO_4$. 900 *г* продажного $TiCl_4$ медленно вносят в 1 *л* дестиллированной воды и подвергают десятиминутному кипячению и последующей очистке путем отфильтровывания SiO_2 и механических примесей. Раствор 1300 *г* $(NH_4)_2SO_4$ в 2 *л* дестиллированной воды, подкисленный 25 *мл* концентрированной соляной кислоты, предварительно обрабатывают точно таким же образом. При помешивании охладившиеся растворы сливают вместе, смесь нагревают до кипения и доводят значение pH путем прибавления аммиака до 1,0. При pH < 1 выход уменьшается; при pH >1 содержание железа в конечном продукте может превысить 0,003%. В дальнейшем методика такая же, какая была указана выше. Получают порошок рутила почти со 100%-ным выходом и с содержанием 99,8% TiO_2.

III. $$K_2TiF_6 \longrightarrow TiO_2$$
$$240{,}10 \quad 79{,}90$$

Многократно перекристаллизованный K_2TiF_6 растворяют в горячей воде и осаждают из этого раствора аммиаком белоснежную $TiO_2 \cdot aq$. Основательно промытый препарат высушивают и прокаливают.

IV. $$TiOSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow TiO_2$$
$$196{,}01 \quad 79{,}90$$

Раствор сульфата титана не рекомендуется подвергать гидролизу путем длительного кипячения, так как этот процесс протекает в течение продолжительного времени (8 час.) и осадок плохо отфильтровывается; лучше осаждение проводить аммиаком при кипячении.

V. $$TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2$$
$$189{,}73 \quad 32{,}00 \quad 79{,}90 \quad 141{,}82$$

От описанных выше методов сильно отличается следующий метод получения рутила. Абсолютно сухой кислород и пары $TiCl_4$ пропускают в течение 20 час. через фарфоровую трубку шириной 20 *мм*, нагретую до 650—750°. На горячих стенках трубки выделяются при этом бесцветные или слабожелтоватые кристаллы рутила с алмазным блеском. Непрореагировавший $TiCl_4$ собирают в приемник, охлажденный смесью льда с поваренной солью. К концу опыта через трубку пропускают чистый кислород и дают трубке охладиться в его атмосфере.

Свойства. TiO_2 встречается в виде трех модификаций: рутила (кристаллизуется по типу $C4$, D 4,22), анатаза (тип $C5$, D 4,06) и брукита (тип $C21$, D 4,13).

Т. пл. 1850°, начиная от температуры 1800° можно установить термическую диссоциацию по начинающемуся посинению.

TiO_2, полученная в аморфной форме, также нерастворима в воде и в разбавленных кислотах, она медленно растворяется в горячей концентрированной H_2SO_4 и еще лучше—в расплавленных бисульфатах щелочных металлов; растворимость в значительной степени зависит от предыдущей термической обработки.

Литература. I. Памфилов А. В., Иванчева Ю. Г., Трехлетов К. Ф., ЖОХ, **13**, 1310 (1940); Shomate C. H., J. Am. Chem. Soc., **69**, 218 (1947).
II. Blumenthal W. B., Ceramic Age, **51**, 320 (1948).
IV. Tscheng Da Tschang, Bull. soc. chim. France, (5) **3**, 271 (1936).
V. Rheinboldt H., Wisfeld W., Ber. dtsch. chem. Ges., **67**, 375 (1934).

ГИДРАТ ДВУОКИСИ ТИТАНА [ОКСИГИДРАТ ТИТАНА (IV)]

$TiO_2 \cdot nH_2O$

I. Полученный обычным путем гидратированный препарат (например, образующийся

из водного раствора K_2TiF_6 при его осаждении аммиаком) можно представлять как вещество, построенное из TiO_2 и подвижной воды, причем, однако, некоторый остаток воды, количественно различный в зависимости от способа получения препарата, прочно связан с двуокисью.

Осажденная TiO_2, содержащая воду, по рентгенографическим данным оказывается аморфной или состоит из анатаза с адсобированной им водой; ту же решетку обнаруживают и продукты гидролиза растворов $Ti(SO_4)_2$ (при их 4-часовом кипячении с обратным холодильником), в то время как при гидролизе растворов $TiCl_4$ и $Ti(NO_3)_4$ (при тех же условиях) образуется рутил.

II. «Ортотитановая кислота» H_4TiO_4, соответственно, $TiO_2 \cdot 2H_2O$ образуется, повидимому, только при определенных условиях. При помощи ацетонового метода Вилльштеттера удается при низких температурах (0°) получить препарат состава $TiO_2 \cdot 2{,}16\ H_2O$.

Литература. Общие сведения: Fricke R., Das System TiO_2/H_2O в Fricke R., Hüttig G. F., Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig, 1937, S. 211. I. Weiser H. B., Milligan W. O., J. Phys. Chem., **38**, 513 (1934); Glemser O., Z. Elektrochem., **45**, 820 (1939); Biltz W., Lehrer G. A., Rahlfs O., Z. anorg. Chem., **244**, 281 (1940).
II. Schwarz R., Richter H., Ber. dtsch. chem. Ges., **62**, 31 (1929); Willstätter R., ibid., **57**, 1082 (1924).

НАДТИТАНОВАЯ КИСЛОТА (ПЕРОКСИТИТАНОВАЯ КИСЛОТА)

H_4TiO_5

$$\underset{79{,}90}{TiO_2} + \underset{34{,}02}{H_2O_2} + \underset{98{,}09}{H_2SO_4} + \underset{174{,}27}{K_2SO_4} + \underset{18{,}02}{H_2O} =$$

$$= \underset{404{,}30}{K_2[TiO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O}$$

$$\underset{404{,}30}{K_2[TiO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O} = \underset{131{,}94}{Ti(OH)_3 \cdot OOH} +$$

$$+ \underset{174{,}27}{K_2SO_4} + \underset{98{,}09}{H_2SO_4}$$

Согласно Шварцу и сотрудникам, 5 *г* гидрата титановой кислоты (препарат Мерка) растворяют в 10 *мл* концентрированной H_2SO_4 при нагревании; раствор разбавляют водой втрое по объему и охлаждают до —10°; 8,6 *г* K_2SO_4 растворяют в воде и раствор вливают в 15 *мл* 30%-ной H_2O_2. В этот раствор, охлажденный до 0°, добавляют из капельной воронки при постоянном встряхивании холодный раствор сульфата титана. Смеси дают постоять в течение $^1/_2$ часа на холоду и затем осаждают приблизительно 1 *л* холодного, как лед, ацетона, предварительно обработанного перекисью водорода до возникновения окраски в растворе сульфата титана (спирт может благодаря восстановлению обусловить пониженное содержание активного кислорода). Выпавший осадок отфильтровывают на нуче и промывают холодным, как лед, абсолютным эфиром до тех пор, пока фильтрат не перестанет обесцвечивать перманганат. После многочасового высушивания в высоком вакууме при возможно более низкой температуре получают желто-красный сульфат пероксотитанил калия, соответствующий формуле $K_2[TiO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$.

Окраска обусловливается по Яру [K. F. Jahr, ср. FIAT-Review Anorg. Chem., Teil III, S. 173] не комплексным анионом, а самим катионом пероксititанила.

При получении солей циркония или гафния, имеющих аналогичный состав, но окрашенных в белый цвет, необходимо соблюдать совершенно определенные концентрации.

Если комплексная соль должна сейчас же подвергнуться дальнейшей переработке, то достаточно ограничиться лишь тщательным ее промыванием. Осадок в этом случае растворяют на фильтре в ледяной воде и раствор выливают в 10 *л* ледяной воды. С течением времени наступает постепенное выделение чисто желтого осадка, которое приблизительно через 24 часа заканчивается. Для получения осадка в чистом виде его отфильтровывают, промывают сначала ледяной водой, потом ацетоном и после этого для окончательного удаления воды промывают в цилиндре для встряхивания при 0° три раза 100 *мл* ацетона, один раз 100 *мл* абсолютного эфира и три раза петролейным эфиром, после чего жидкость декантируют. Путем отсасывания в течение 1 часа удаляют остаток петролейного эфира и продукт оставляют еще приблизительно на полчаса в вакуум-эксикаторе без высушивающих веществ.

Для получения гидратов перекисей циркония, гафния и тория растворы сульфатов (5—10%-ные по отношению к содержанию окиси) обрабатывают избытком 30%-ной перекиси водорода, охлаждают до —20° и осаждают при температуре ниже 0° аммиаком. Слизистые осадки отсасывают из охлажденного сосуда через фильтровальную свечу и промывают ледяной водой. Для высушивания может быть применен только описанный Бильцем [W. Biltz, Z. Electrochem., **33**, 491 (127)] метод экстрагирования аммиаком.

Свойства. Слабо гигроскопичный лимонно-желтый порошок; постепенно утрачивает при комнатной температуре свой активный кислород и при этом обесцвечивается. В разбавленной H_2SO_4 легко растворим без разложения; наоборот, при растворении в воде постепенно происходит выделение кислорода.

Литература. Schwarz R., Sexauer W., Ber. dtsch. chem. Ges., 60, 500 (1927); Schwarz R., Ciese H., Z. anorg. Chem., **176**, 209 (1928); Schwarz R., Heinrich F., ibid., **233**, 387 (1935).

ДВУОКИСЬ ЦИРКОНИЯ [ОКИСЬ ЦИРКОНИЯ (IV)] ZrO_2

$$\underset{322,29}{ZrOCl_2 \cdot 8H_2O} \rightarrow \underset{123,22}{ZrO_2};\quad \underset{259,37}{ZrSO_4 \cdot 4H_2O} \rightarrow \underset{123,22}{ZrO_2}$$

ZrO_2 образуется при обезвоживании и последующем прокаливании $Zr(OH)_4$ соответственно $ZrO_2 \cdot aq$ или солей, образованных цирконием с летучими, кислородсодержащими кислотами, как, например, нитратов и оксалатов, ацетатов и т. д.

В большинстве случаев хлорокись или даже и сульфат циркония, перекристаллизованные многократно для очистки циркония, разлагают термически при 600—1000°. При разложении сульфата последние остатки SO_3 удаляются труднее.

Образовавшаяся из хлорокиси при нагревании до 300° первоначально аморфная ZrO_2 при 500° переходит в модификацию квадратной системы и после этого содержит лишь следы хлора. Выше 600° устойчивой является моноклинная решетка.

Другие методы получения. Относительно почти полного разложения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ при действии перегретого водяного пара с выделением HCl и с образованием ZrO_2 см. в статье Ахрап-Симоновой.

Получение ZrO_2 путем отщепления кремневого ангидрида из $ZrSiO_4$ при действии на него SiO описано Цинтлем и сотрудниками.

Свойства. Белый порошок. *D* 5,73. Т. пл. 2680°; т. кип. 4300°. Существует в нескольких модификациях. Кристаллизуется в тетрагональной или в моноклинной системе.

Химические свойства в значительной степени зависят от предварительной термической обработки. При слабом нагревании сравнительно легко растворяется в минеральных кислотах; после сильного нагревания растворим, кроме фтористоводородной кислоты, еще и в концентрированной H_2SO_4; в сплавленном виде поддается действию одной только фтористоводородной кислоты.

Легко переходит в раствор при сплавлении его с гидроокисями или карбонатами щелочных металлов, образуя с последними растворимые в кислотах цирконаты.

Литература. Ruff O., et al., Z., anorg. Chem. **133**, 193 (1924); **180**, 19 (1929); Cohn W. M., Tolksdorf S., Z. phys. Chem., (B) **8**, 331 (1930); Clark G. L., Reynolds D. H., Ind. Eng. Chem., **29**, 711 (1937); Ахрап-Симонова Л. К., ЖПХ, **11**, 941 (1938); Zintl E., Bräuning W., Grube H. L., Krings W., Morawietz W., Z. anorg. Chem., **245**, 1 (1940).

В частности, относительно образования гидратированных окислов см. в монографии Fricke R., Das System ZrO_2/H_2O in Fricke R., Hüttig G. F., Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig, 1937, S. 219.

ДВУОКИСЬ ГАФНИЯ [ОКИСЬ ГАФНИЯ (IV)] HfO_2

HfO_2 получают прокаливанием гидроокиси, оксалата хлорокиси или сульфата при 600—1000°. При 400° можно установить начало кристаллизации двуокиси.

Свойства. Белый порошок. D 9,68. Т. пл. 2780°. По химическим свойствам весьма сходен с ZrO_2. Вероятно образует и одинаковую с ним кристаллическую решетку.

Литература. v. Hevesy G., Berglund V., J. Chem. Soc. (London), **125**, 2373 (1924).

ДВУОКИСЬ ТОРИЯ [ОКИСЬ ТОРИЯ (IV)] ThO_2

$$\underset{552,24}{Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O} \text{ или } \underset{570,26}{Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O} \text{ или}$$

$$\underset{516,28}{Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O} \rightarrow \underset{264,12}{ThO_2}$$

ThO_2 получают путем термического разложения осажденной аммиаком $Th(OH)_4$ или солей кислородных кислот. Нитрат и оксалат особенно пригодны для этой реакции, между тем как из сульфатов лишь с трудом выделяются последние следы SO_3.

Чистый нитрат очень осторожно нагревают в широкой выпаривательной чашке в электрической печи. При 300—400° нитрат сильно вспучивается и образует объемистую массу, которая затем снова сжимается и становится более плотной. Чтобы при прокаливании двуокись не загрязнялась SiO_2, порошок помещают после того, как нитрат практически разложится, в платиновый тигель и нагревают в течение 1—2 час. при 800—850°.

$Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ до 300° выделяет свою кристаллизационную воду и при 450° почти полностью разлагается с образованием двуокиси (с избытком веса $< 1\%$).

II. Активную двуокись получают, по Бринцингеру и Моллерсу, при разложении хлорида, нитрата или сульфата тория перегретым водяным паром при 800°. III. Относительно получения гидратов двуокиси, соответственно, гидроокисей см. приведенную литературу.

Свойства. Белый, в зависимости от метода получения, плотный или объемистый порошок. D 9,87. Т. пл. 3050°; т. кип. 4400°. Кристаллизуется по типу *C*1 (тип флюорита). В сильно прокаленном виде почти нерастворим в кислотах; однако может быть легко переведен в раствор при сплавлении с бисульфатом или при упаривании с концентрированной H_2SO_4. Двуокись тория в противоположность TiO_2 и ZrO_2 не способна образовывать солей при взаимодействии с основными окислами и поэтому при сплавлении с NaOH или Na_2CO_3 не переходит в раствор.

Полученная при прокаливании до 500° оксалата двуокись тория может быть переведена в раствор путем пептизации разбавленной HCl.

Литература. I. Marden J. W., Rentschler H. C., Ind. Eng. Chem., **19**, 97 (1927); Born H. J., Z. phys. Chem., (A) **179**, 256 (193/).
II. Brintzinger H., Möllers A., Z. anorg. Chem., **254**, 343 (1947).
III. Fricke R., Das System ThO_2/H_2O in Fricke R., Hüttig G. F., Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig, 1937, S. 228; Biltz W., Z. anorg. Chem., **244**, 281 (1940); Dominé-Bergès M., Ann. chim., (12) **5**, 106 (1950).

СУЛЬФИДЫ ТИТАНА, СУЛЬФИДЫ ЦИРКОНИЯ, СУЛЬФИДЫ ТОРИЯ

TiS_3, TiS_2, $TiS_{<2}$

TiS_3, TiS_2

I. $$TiCl_4 + 2H_2S = TiS_2 + 4HCl$$
$$189{,}73 \quad 68{,}18 \quad 112{,}04 \quad 145{,}88$$
$$TiS_2 + S = TiS_3$$
$$112{,}04 \quad 32{,}07 \quad 144{,}11$$

Метод получения TiS_2, имеющий наибольшее применение, основан на взаимодействии смеси газообразных $TiCl_4 + H_2S$ в нагретой до красного каления трубке. Без последующей обработки серой в трубке для проведения реакций при высоком давлении по этому методу при 600° не получаются препараты, свободные от содержания хлора. Кроме того, и выход в этом случае невысок (30—40% из расчета на $TiCl_4$). Однако этот выход может быть повышен путем многократной перегонки не вступившего в реакцию и сконденсировавшегося в приемнике $TiCl_4$.

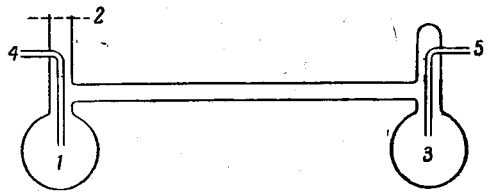


Рис. 261. Получение двусернистого титана.

1—колба для перегонки $TiCl_4$; *2*—место отпаивания трубки; *3*—колба для конденсации $TiCl_4$; *4*—конец трубки, к которому присоединяется приемник Штока; *5*—конец трубки, соединенный с источником H_2S.

При этом пользуются аппаратурой, основная часть которой изображена на рис. 261 и состоит из трубки для сожжения из иенского стекла с припаянными к обоим концам колбами емкостью до 100 *мл*. В колбу *1* помещают 50 *г* свежеперегнанного $TiCl_4$ и затем трубку у места *2* запаивают; колба *3* служит приемником для конденсации того количества $TiCl_4$, которое не успело еще вступить в реакцию; эту колбу охлаждают смесью льда с поваренной солью. Через небольшую наполненную глицерином склянку, служащую счетчиком пузырьков, и через две хлоркальциевые трубки к прибору, изображенному на рисунке, присоединяют к концу *4* трубки охлажденный сухим льдом приемник Штока, в котором до того было сконденсировано около 25 *мл* жидкого H_2S. Постепенно уменьшая охлаждение, сначала пропускают через прибор быстрый ток H_2S и трубку для сожжения нагревают до 480—540°. Затем $TiCl_4$, находящийся в сосуде, нагревают почти до кипения и поддерживают такую температуру при помощи небольшого пламени горелки. Смесь газообразных $TiCl_4$ и H_2S превращается в трубке в HCl и TiS_2 и последний осаждается на стенках трубки. Когда весь $TiCl_4$ отгонится из колбы *1*, газы из трубки быстро вытесняют током водорода или CO_2, а пропускание H_2S после этого производят через конец трубки для того, чтобы еще раз перегнать неиспользованный $TiCl_4$, перешедший в приемник в обратном направлении через трубку для сожжения. После того как весь $TiCl_4$ вступит через 3—5 час. в реакцию, образовавшийся TiS_2 продолжают еще в течение 2 час. обрабатывать при той же температуре слабой струей H_2S для удаления главной части приставшего к нему хлорида. Продукту реакции дают охладиться в токе водорода или двуокиси углерода и из вскрытой с обоих концов трубки собирают латунно-темножелтый TiS_2, кристаллизующийся в виде листочков, напоминающих сусальное золото. Выход составляет приблизительно 10 *г*.

Окончательной очистки от примеси хлорида можно добиться лишь путем многократного нагревания препарата в присутствии избытка серы в трубке для нагревания при высоком давлении. Так, например, смесь из 4 *г* сырого TiS_2 и 3 *г* серы вносят в трубку для нагревания при высоком давлении, изготовленную из стекла супремакс. Серу после первой перегонки предварительно очищают для удаления главным образом углеродистых соединений, по Вартенбергу [v. Wartenberg, Z. anorg. Chem., **251**, 166 (1943)], путем обработки в вакууме в течение 48 час. или в атмосфере азота до 200°; затем серу подвергают новой перегонке. Трубку для нагревания при высоком давлении, содержащую TiS_2 и серу, запаивают в высоком вакууме и медленно нагревают в течение 3 суток до 600°.

Затем трубку вскрывают и удаляют летучие составные части в специальном обогревном вакуум-эксикаторе («Trockenpistole») при 100—150°. Препарат, который все еще содержит некоторое

количество хлора, после прибавления серы еще раз нагревают в течение 2 суток при температуре приблизительно 600°. После этого легколетучие части снова удаляют насосом. Такой продукт состоит из графитоподобного трисульфида и не вошедшего в реакцию избытка серы. При нагревании в вакууме в открытой трубке можно до 400° отогнать только свободную серу; при температуре выше 500° происходит термическое разложение TiS_3 и таким образом удается получить безупречный препарат TiS_2.

II. $\underset{47,90}{Ti} + \underset{64,14}{2S} = \underset{112,04}{TiS_2}$; $\underset{47,90}{Ti} + \underset{96,20}{3S} = \underset{144,10}{TiS_3}$

Общее применение для получения сульфидов любого состава имеет их синтез из элементов; таким путем проще всего получить препараты, не содержащие хлора. Для этого пользуются либо измельченными кусочками из листового титана (см. метод получения низших окислов титана), либо обыкновенным титаном в порошке (правда, обычно он не отличается столь высоким содержанием металла). Сначала в течение четырех дней нагревают до 650° 1,5 *г* титана с 4 *г* серы в толстостенных трубках из стекла супремакс, перед запаиванием тщательно освобожденных в высоком вакууме от присутствия газов. Еще оставшиеся в препарате крупинки металла измельчают отдельно и вместе с полученным сульфидом (всего приблизительно 3 *г*) еще раз нагревают в трубке для нагревания при высоком давлении до 600° с прибавлением 1,7 *г* серы в течение 2 суток. Как было указано выше, сульфиды TiS_3, соответственно, TiS_2 могут быть получены отгонкой свободной серы при 400°, соответственно дальнейшим термическим разложением при 500°.

Свойства. TiS_2: мол. вес 112,02; латунно-желтые чешуйки с металлическим блеском; *D* 3,22; кристаллизуется по типу *C6*.

При обычной температуре TiS_2 устойчив на воздухе; при нагревании на воздухе переходит в TiO_2; действием азотной кислоты, а также горячей концентрированной H_2SO_4 разлагается с выделением серы; растворим в концентрированных растворах едкого натра и едкого кали с образованием титанатов и сульфидов щелочных металлов.

TiS_3: мол. вес 144,08; графитоподобное вещество; *D* 3,22; за исключением нерастворимости в кипящем растворе NaOH оно по всем прочим своим химическим свойствам подобно TiS_2.

$TiS_{<2}$

Сульфиды титана с меньшим содержанием серы могут быть получены либо синтезом из элементов, либо путем взаимодействия металлического титана с TiS_2, соответственно, путем восстановления TiS_2 водородом.

СИНТЕЗЫ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ТИТАНОМ

Метод работы одинаков с указанным выше; необходимо прежде всего соединить серу с титаном и затем превратить препарат при более высоких температурах в однородную массу. До тех пор пока еще может присутствовать свободная сера, нагревание производят поэтому весьма медленно, так что температуру доводят до 800° для препаратов со сравнительно высоким содержанием серы и до 1000° для препаратов с меньшим содержанием серы только в течение двух суток; затем нагревание при 800 или при 1000° продолжают еще в течение 2—3 суток. Повторное нагревание и сравнение рентгеновских снимков дают возможность установить однородность строения препаратов.

Применяются кварцевые трубки, которые, правда, в некоторой степени расстекловываются, однако в других отношениях не изменяются. При температуре приблизительно 850° титан начинает вступать во взаимодействие с кварцем. Поэтому, для того чтобы с уверенностью не допустить для субсульфидов ($TiS_{<1}$) взаимодействия с кварцем, реакционную смесь помещают в небольшие тигли из массы К или из спекшегося глинозема диаметром 8 *мм*, длиной 30 *см* и вплавляют эти тигли в подходящие кварцевые трубки. Обычно работать со столь толстостенными трубками весьма затруднительно и поэтому приходится производить нагревание осторожнее.

Как и в других случаях, для защиты от взрыва рекомендуется при нагревании до 800° обертывать трубку асбестовой бумагой и вставлять ее в небольшую клетку из многих слоев никелевой или медной проволочной сетки.

При вскрытии кварцевых трубок наждачным кругом (шириной 1 *мм*) не всегда удается избежать проникновения осколков кварца в вещество. Поэтому, если препарат не имеет характера однородно затвердевшей массы, рекомендуется всегда осуществлять отделение частичек кварца путем встряхивания продукта реакции с бромоформом и центрифугирования.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ TiS_2 ДЕЙСТВИЕМ ВОДОРОДА

По этому методу возможно провести восстановление при высоких температурах приблизительно даже до моносульфида. Ввиду того что небольшую примесь хлора при восстановлении все же в конце концов удаляют и поэтому она не может послужить помехой, сырой TiS_2, полученный по методу I, может быть применен непосредственно. При этом работу проводят в неглазурованной фарфоровой трубке, в середине которой находится лодочка с веществом; над нею пропускают струю водорода, очищенного при помощи палладиевой контактной массы

от примеси кислорода и тщательно высушенного. Для восстановления достаточно 2—3 час. Продолжительность реакции зависит от навески и от скорости пропускания тока водорода. Решающее значение для степени восстановления имеет температура нагревания (500° → $TiS_{1,50}$, 900° → $TiS_{1,25}$, 1200° → $TiS_{1,1}$).

Свойства. Устойчивое по отношению к действию воздуха вещество, в зависимости от состава черное ($TiS_{1,5}$), фиолетовое ($TiS_{1,17}$), коричневое ($TiS_{1,00}$) или серое ($TiS_{0,5}$). По мере понижения в нем содержания серы соляная кислота действует на него в заметно усиливающейся степени, а кислые окислительные реактивы, повидимому, оказывают менее активное действие. В отличие от TiS_2 эти сульфиды устойчивы по отношению к действию едкого натра. Фаза полуторного сульфида имеет широкие границы (от $TiS_{1,59}$ до $TiS_{1,13}$).

Литература. Biltz W., Ehrlich P., Z. anorg. Chem., 234, 97 (1937).

СУЛЬФИДЫ ЦИРКОНИЯ

Сульфиды циркония можно получить совершенно по такому же методу при взаимодействии $ZrCl_4$ с H_2S или путем синтеза из элементов. Оранжево-красный ZrS_3 может быть разложен термически при температуре 800° с образованием коричневого ZrS_2. Среди сульфидов циркония с меньшим содержанием серы наряду с полуторным сульфидом и субсульфидной фазой существует еще одна фаза, соответствующая формуле $ZrS_{\sim 0,75}$.

Литература. Strotzer E. F., Biltz W., Z. anorg. Chem., 242, 249 (1939).

СУЛЬФИДЫ ТОРИЯ

Для получения сульфидов тория нельзя рекомендовать реакцию взаимодействия H_2S со смесью $ThCl_4$ и NaCl, так как полученные таким образом препараты сульфидов содержат примесь оксисульфида. При помощи синтеза из элементов при повышенном давлении нетрудно получить темнокрасный полисульфид Th_3S_4, лилово-синий ThS_2, полуторный сульфид и субсульфид $ThS_{0,75}$.

Литература. Strotzer E. F., Z. anorg. Chem., 247, 415 (1941).

СУЛЬФАТ ТИТАНА (III)

$Ti_2(SO_4)_3$

$$2TiCl_4 \rightarrow 2TiO_2 \rightarrow Ti_2(SO_4)_3$$
$$379{,}46 \quad 159{,}80 \quad 384{,}01$$

100 *г* $TiCl_4$ осторожно разлагают приблизительно четырехкратным объемом воды. Из охлажденного раствора путем прибавления к нему разведенного раствора аммиака осаждают $TiO_2 \cdot aq$, которую отфильтровывают на нуче, основательно промывают водой и затем растворяют в 70 *мл* концентрированной H_2SO_4 при энергичном встряхивании. После разбавления водой до 1 *л* раствор снова осаждают аммиаком и полученный остаток еще два раза переосаждают описанным выше способом. Полученную $TiO_2 \cdot aq$. (около 480 *г*) осторожно растворяют в 100 *мл* концентрированной H_2SO_4. При этом получают приблизительно 500 *мл* жидкости. Эту жидкость фильтруют через нуч со стеклянным пористым фильтром и быстро обрабатывают 300 *мл* концентрированной H_2SO_4. Около 400 *мл* полученного таким образом раствора сульфата титана (IV) восстанавливают электролитически до сульфата титана (III) следующим образом.

Анодом служит платиновая пластинка, которую опускают в наполненный 20%-ной H_2SO_4 глиняный цилиндр. Четыре амальгамированные полоски из листового свинца, расположенные вокруг глиняного цилиндра, погружают в раствор сульфата титана (IV), в который опущен глиняный цилиндр. В качестве сосуда для проведения электролиза служит низкий батарейный стакан, закрытый резиновой пробкой. Через отверстия в этой пробке проходят глиняный цилиндр и две трубки—одна для подведения, другая для отвода двуокиси углерода. При непрерывном пропускании двуокиси углерода и при хорошем охлаждении проточной водой проводится в течение 6 час. электролиз при напряжении 24 *в* и при плотности тока 0,06 *а* на 1 $см^2$ и затем в течение такого же времени при плотности 0,33 *а* на 1 $см^2$. После этого весь сульфат титана (IV) оказывается восстановленным до сульфата титана (III), который и выпадает в виде содержащего H_2SO_4 гидрата в форме мелкокристаллического светлофиолетового осадка.

Для получения безводного сульфата титана (III) фиолетовый осадок отфильтровывают в токе двуокиси углерода на нуче, промывают 50%-ной H_2SO_4 и при тщательном ограждении от доступа воздуха переносят в колбу с пришлифованной пробкой, наполненную двуокисью углерода. После прибавления 300 *мл* разбавленной H_2SO_4 (20%-ной по объему H_2SO_4) колбу закрывают пришлифованной насадкой, снабженной трубками для подведения и отвода газа, а также отверстием для введения термометра и, пропуская двуокись углерода, ее нагревают до растворения осадка. После этого жидкость вытесняют в фильтровальный прибор давлением двуокиси углерода (см. гл. I, стр. 59) и отфильтровывают в атмосфере двуокиси углерода в стеклянную пришлифованную колбу через имеющий форму трубки пришлифованный нуч со стеклянным фильтром. После этого колбу закрывают

упомянутой выше пришлифованной насадкой с термометром и при непрерывном пропускании CO_2 нагревают ее на масляной бане. После того как при медленно повышающейся температуре отгонится около половины жидкости, выпадает фиолетовый осадок, который при дальнейшем нагревании приобретает синюю, а при температуре 190—200°—зеленую окраску. Температура поддерживается в течение 3 час. на уровне 190° и в течение 10 мин. на уровне 210—220°. Нагревание до более высокой температуры влечет за собой окисление сульфата титана (III) с выделением SO_2. После охлаждения в токе двуокиси углерода осадок должен еще быть окрашен в зеленый цвет. Если он окрасится в синий цвет, то нагревание следует повторить. Зеленый осадок отфильтровывают с применением фильтрующего прибора в атмосфере двуокиси углерода, а для очистки от могущей в нем содержаться примеси сульфата титана (IV) его промывают сначала концентрированной H_2SO_4 и затем ледяной уксусной кислотой, безводным метанолом и эфиром. После того как нуч со стеклянным фильтром будет вынут из фильтровального прибора и закрыт пришлифованным колпачком, снабженным краном, его высушивают в горизонтальном положении в соответствующей короткой электрической трубчатой печи при пропускании очищенного азота в течение 4 час. при 140°.

Свойства. Зеленый кристаллический порошок, нерастворимый в воде, спирте и концентрированной H_2SO_4, однако растворимый в разбавленной H_2SO_4 и в соляной кислоте с образованием раствора фиолетового цвета.

Литература. Schmitz-Dumont O., Simons P., Broja G., Z. anorg. Chem., 258, 307 (1949); de Haas W. J., Schultz B. H., Physica, (2) 6, 481 (1939); Stähler A., Wirthwein H., Ber. dtsch. chem. Ges., 38, 2619 (1905).

ОКСИСУЛЬФАТ ТИТАНА $TiOSO_4$

При упаривании TiO_2 или $TiO_2 \cdot aq.$ с концентрированной H_2SO_4 в тех случаях, когда для упаривания применяют 70%-ную H_2SO_4, образуется оксисульфат $TiOSO_4$, соответственно, его дигидрат. Чрезвычайно гигроскопичный $Ti(SO_4)_2$, легко отщепляющий SO_3, можно получить в виде белого осадка путем приливания по каплям раствора SO_3 в SO_2Cl_2 к раствору $TiCl_4$ в SO_2Cl_2 с последующим нагреванием с обратным холодильником [см. E. Hayek и W. Engelbrecht, Mh. Chemie, 80, 640 (1949)]. Сульфат титанила без примеси железа обычно в продаже отсутствует. Кроме того, продажные препараты не вполне растворимы в воде. Поэтому для получения этого препарата в чистом виде можно рекомендовать применение следующих методов.

I. $TiOSO_4$

$$\underset{189,73}{TiCl_4} + \underset{98,09}{H_2SO_4} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{159,97}{TiOSO_4} + \underset{145,88}{4HCl}$$

Чистый многократно перегнанный $TiCl_4$ вливают по каплям при длительном энергичном помешивании в вычисленное количество 50%-ной H_2SO_4. Приливание по каплям регулируют таким образом, чтобы перед дальнейшим добавлением каждый раз наступало полное растворение осадка, образовавшегося в качестве промежуточного продукта. После добавления $^3/_4$ вычисленного количества $TiCl_4$ образуется вязкий раствор желтоватого цвета. Этот раствор разбавляют водой в количестве $^1/_5$ его объема и доводят до конца приливание по каплям $TiCl_4$.

Полученный таким образом раствор, содержащий значительное количество HCl, выпаривают досуха на водяной бане, остаток растирают в порошок, после чего в течение нескольких дней его очищают для удаления HCl, высушивая при 80—100° в нагреваемом вакуум-эксикаторе («Trockenpistole») при давлении в несколько миллиметров ртутного столба.

Полученный таким путем сульфат, содержащий TiO_2 и SO_3 в отношении 1 : 1,07, бесцветен и не содержит HCl. Он гигроскопичен и образует при растворении в воде прозрачный раствор.

При упаривании еще не очищенных от примеси HCl сильно вязких и окрашенных обычно в слабожелтый цвет растворов иногда выпадают студенистые, соответственно, смолистые массы; то же самое может произойти и при упаривании в вакууме. Добавление спирта или ацетона к концентрированным растворам имеет в таких случаях своим результатом выпадение волокнистых продуктов.

II. $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$

$$\underset{189,73}{TiCl_4} + 2H_2O = \underset{79,90}{TiO_2} + \underset{145,88}{4HCl}$$

$$\underset{79,90}{TiO_2} + \underset{98,09}{H_2SO_4} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{196,01}{TiOSO_4 \cdot 2H_2O}$$

40 *мл* (=63 *г*) свежеперегнанного $TiCl_4$ (т. кип. 134—138°) растворяют в 130 *мл* воды. Бо́льшую часть этого раствора лишь слегка подвергают восстановлению при помощи цинка в палочках и еще лучше путем электролиза (до светлокоричневого окрашивания), в то время как 10 *мл* в отдельности восстанавливают до степени трехвалентного иона титана (до появления темнофиолетовой окраски). Восстановление должно обеспечить переход железа во всех соединениях в двухзарядные ионы железа и таким путем предотвратить гидролиз и совместное осаждение трехвалентного железа с титаном. Кроме того, этот синтез можно проводить также и с разбавленными растворами оксалата.

Сильно восстановленный раствор хлорида медленно вливают по каплям в кипящий раствор 1 *г* щавелевой кислоты, растворенной в 1 *л* воды, и затем также по каплям добавляют слабовосстановленный раствор. Кипячение должно продолжаться всего 4 часа, причем время от времени необходимо добавлять горячей воды, чтобы сохранить постоянство объема. Следует строго соблюдать условия осаждения, так как иначе будет выпадать коллоидная метатитановая кислота в виде не поддающегося фильтрованию осадка. Осадок отфильтровывают через большую воронку Бюхнера, промывают кипящей водой до прекращения реакции на ион хлора и отсасывают досуха. Затем к нему в стакане добавляют 35 *мл* концентрированной H_2SO_4. Смесь подвергают кипячению до начала кристаллизации. По охлаждении и после добавления 120 *мл* воды смесь оставляют стоять при помешивании в течение нескольких дней и затем, в случае необходимости, ее фильтруют. При упаривании этого раствора выкристаллизовывается основной сульфат, состав которого соответствует формуле $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$.

III. РАСТВОРЫ $TiOSO_4$

$$\underset{79{,}90}{TiO_2} + 2\underset{256{,}26}{KHC_2O_4} + \underset{18{,}02}{H_2O} = \underset{354{,}18}{K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O}$$

$$\underset{354{,}18}{K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O} + 2\underset{196{,}18}{H_2SO_4} = \underset{174{,}27}{K_2SO_4} +$$

$$+ \underset{159{,}97}{TiOSO_4} + \underset{56{,}02}{2CO} + \underset{88{,}02}{2CO_2} + \underset{72{,}08}{4H_2O}$$

Не содержащие примеси железа растворы сульфата титана в том виде, как их приготовляют в качестве реактивов в аналитической химии, получают очень легко путем многократной перекристаллизации $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ и последующей обработки полученного продукта концентрированной серной кислотой.

Из концентрированного раствора KHC_2O_4, насыщенного при кипячении свежеосажденной $TiO_2 \cdot aq$, при упаривании выкристаллизовываются белые иглы. Двойную соль растворяют при нагревании приблизительно в равном по весу количестве воды и после отфильтровывания снова доводят при помешивании до кристаллизации, проводимой при охлаждении льдом с выходом, достигающим 80—90%. Содержание железа таким путем понижают с 0,016 до 0,004%; после повторной перекристаллизации присутствия железа установить уже не удается. Соль, «чистая для анализа», соответствует по своему составу формуле $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Для получения 1 *л* приблизительно 0,1 н. раствора сульфата титана хорошо перемешивают 38 *г* двойного оксалата с 32 *г* чистого $(NH_4)_2SO_4$ (свободного от примеси железа!) и раствор помещают в колбу Кьельдаля емкостью 750 *мл*. При добавлении $(NH_4)_2SO_4$ течение реакции облегчается. Затем добавляют 80 *мл* чистой концентрированной H_2SO_4. Колбу сначала осторожно нагревают небольшим пламенем и затем, после того как ослабеет вспенивание, ее в течение некоторого времени нагревают большим пламенем при кипячении раствора для того, чтобы полностью разрушить оксалат. После этого охлажденный сиропообразный раствор осторожно и при сильном перемешивании вливают в 500 *мл* дестиллированной воды и разбавляют до 1 *л*. В случае образования в течение ночи осадка его отфильтровывают. Если одна капля 0,1 н. $KMnO_4$, внесенная в 50 *мл* раствора, не обесцвечивается, то это служит признаком отсутствия оксалата.

IV. Еще один метод получения. Из раствора $TiO_2 \cdot aq$ в 60—70%-ной H_2SO_4 выкристаллизовывается [при соотношениях взятых в реакцию $TiO_2 \cdot aq : H_2SO_4$= от 1 : 3 до 1 : 7] чистый $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ в виде длинных игл. При более высоких концентрациях серной кислоты выпадает порошкообразный продукт с меньшим содержанием воды.

Синоним. Титанилсульфат.

Свойства. В безводном состоянии очень гигроскопичное вещество; медленно растворяется до конца в воде с образованием прозрачного раствора, в виде дигидрата легкорастворимо; в горячей воде происходит разложение с выделением $TiO_2 \cdot aq$.

Литература. I. Jahr K. F., Berlin, частное сообщение.
II. Hixson A. W., Plechner W. W., Ind. Eng. Chem., 25, 262 (1933).
III. Rosemann R., Thornton W. M., J. Am. Chem. Soc., 57, 328 (1935); Péchard C., C. R., 116, 1513 (1893); Rosenheim A., Schütte O., Z. anorg. Chem., 26, 239 (1901).
IV. Памфилов А. В., Худякова Т. А., ЖОХ, 19, 1443 (1949).

СУЛЬФАТЫ ЦИРКОНИЯ

$ZrSO_4 \cdot 4H_2O$

Хаузер и в последнее время Фалинский подробно изучили систему $ZrO_2/SO_3/H_2O$ в зависимости от концентрации SO_3. По данным их исследований тетрагидрат образуется при добавлении $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ к H_2SO_4, содержащей меньше 64% SO_3 (D 1,714). Растворимость в этом случае составляет 2%. Наименьшая растворимость, равная 0,3%, наблюдается при 50%-ном содержании SO_3 в кислоте (D 1,517).

При содержании SO_3, превышающем 64%, выпадают кислые сульфаты; при кислотности, соответствующей 64—72% SO_3, образуется

$Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, а при содержании SO_3, равном 72—79%, образуется $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$.

Свойства. Мол. вес 355,41. Образует кристаллы ромбической системы. Основная соль выпадает в нейтральном насыщенном растворе медленно, а в разбавленном растворе или при температуре выше 40°—быстрее.

Ввиду того что цирконий, растворенный в серной кислоте, выделяется не у катода, а у анода, в некоторых случаях, в частности, при электролизе тетрагидрата, можно считать, что выделяется дисульфатооксоциркониевая кислота ($H_2[OZr(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$).

$ZrSO_4$

Безводную соль получают при упаривании тетрагидрата, соответственно, оксихлорида циркония с концентрированной H_2SO_4.

Так, например, 100 *г* $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ осторожно выпаривают после прекращения выделения газов при перемешивании с 50 *г* концентрированной H_2SO_4 на песчаной бане. В виде промежуточного соединения при этом выкристаллизовывается дигидрат сульфата, который

	<1%	<1%	>0,1%	<0,01%	<0,001%	<0,0001%
Исходное вещество . .	Fe	Mg,Si	Ag, Al, Ba, Ti	Ca, Cu, Mn	—	—
Вещество, перекристаллизованное 6 раз . .	—	—	—	Ca, Mg, Na, Si	Ag	Fe, Cu

при дальнейшем нагревании распадается с выделением воды. Избыток H_2SO_4 выпаривают до конца при 350—380°. Остатку дают охладиться в эксикаторе.

Свойства. Мол. вес 283,35. Микрокристаллический порошок; очень гигроскопичен; на воздухе сначала образует неустойчивый раствор, из которого выкристаллизовывается нормальный тетрагидрат; в небольших количествах воды $ZrSO_4$ растворяется быстрее, так как повышение температуры благодаря выделению теплоты образования сильно ускоряет растворение.

Литература. Hauser O., Z. anorg. Chem., **106**, 1 (1919); Falinski M., Ann. chim., **16**, 237 (1941).

ОЧИСТКА СОЛЕЙ ЦИРКОНИЯ ПУТЕМ ПЕРЕВЕДЕНИЯ ИХ В ТЕТРАГИДРАТ

При прибавлении 1 части по объему концентрированной H_2SO_4 к 2 частям по объему достаточно концентрированного водного раствора сульфата или хлорида циркония получают плотный белый кристаллический осадок $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, который можно легко отсосать на стеклянном фильтре средней пористости. Ввиду того что около 1 *г* соли растворяется в 1 *мл* воды, сульфат циркония может быть легко переведен в раствор и снова осажден путем прибавления концентрированной H_2SO_4. Эффективное отделение железа при перекристаллизации будет достигнуто лишь в том случае, если в растворе будет содержаться одновременно около 10% HCl. После каждого осаждения осадок в этом случае промывают многократно раствором, состоящим по объему из 75 частей воды, 40 частей концентрированной серной кислоты и 5 частей концентрированной соляной кислоты и затем 3 раза ацетоном. Спирт не следует применять для промывания, так как при переосаждении он создает затруднения, вероятно, в связи с комплексообразованием.

Так, например, при применении в качестве исходного материала 1135 *г* продажного $ZrCl_4$ (соответственно 1731 *г* $ZrSO_4 \cdot 4H_2O$), растворенного в 1800 *мл* воды с добавлением 250 *мл* концентрированной HCl, сначала получают 1640 *г* $ZrSO_4 \cdot 4H_2O$ путем осаждения 1000 *мл* концентрированной H_2SO_4 с выходом 94%. Этот продукт после его дальнейшего пятикратного переосаждения образует при тех же условиях 1212 *г* чистого тетрагидрата. О достигаемой при этом степени очистки можно судить по следующим данным:

	<1%	<1%	>0,1%	<0,01%	<0,001%	<0,0001%
Исходное вещество . .	Fe	Mg,Si	Ag, Al, Ba, Ti	Ca, Cu, Mn	—	—
Вещество, перекристаллизованное 6 раз . .	—	—	—	Ca, Mg, Na, Si	Ag	Fe, Cu

Хлор, содержащийся в количестве 0,1%, может быть удален путем перекристаллизации без добавления HCl. Содержание гафния, достигающее 2,7%, не изменяется.

Литература. Clabaugh W. S., Gilchrist R., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2104 (1952).

НИТРИДЫ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ TiN, ZrN, HfN

Нитрид титана. Для получения нитридов титана могут быть применены различные методы. Наиболее простым в смысле осуществления является описанный ниже технический метод (I), основанный на реакции TiO_2+C+N_2. При наличии металлического титана следует предпочесть синтез из простых веществ по методу II. Очень чистый нитрид, особенно пригодный для физических измерений, получают в виде стержней или проволоки по методу наращивания (III). К этому можно еще добавить имеющий меньшее значение метод IV, основанный на взаимодействии $TiCl_4$ и NH_3.

I. $$2TiO_2 + 4C + N_2 = 2TiN + 4CO$$
$$159{,}80 \quad 48{,}04 \quad 28{,}02 \quad 123{,}82 \quad 112{,}04$$

При проведении этой реакции в техническом масштабе вполне чистые препараты не

получаются. Смесь TiO_2 с ацетиленовой сажей, очищенной от газов путем нагревания при 1200°, прокаливают в токе азота в корундовой или молибденовой лодочке в соотношении 1 : 2 в течение 3 час. при температуре 1250°. Таким путем получают приблизительно 98% нитрида; остаток составляют низшие окислы титана.

II. $$\underset{95,80}{2Ti} + \underset{28,02}{N_2} = \underset{123,82}{2TiN}$$

При этом синтезе в первой стадии его проведения имеет большое значение то обстоятельство, что ковкий металл поглощает небольшое количество азота и вследствие этого становится хрупким; для дальнейшего нитрирования его перемалывают до пылеобразного состояния.

Измельченные до величины булавочной головки и соответственным образом обработанные далее стружки титана (см. метод получения TiO), находящиеся в корундовой или молибденовой лодочке, нагревают в трубке из твердого фарфора в течение 2—3 час. в токе сухого и чистого азота при 1200°. После этого состав препаратов соответствует приблизительно формуле $TiN_{0,95}$; поэтому после измельчения в тонкий порошок их необходимо подвергнуть дальнейшей двукратной или трехкратной обработке азотом, и тогда они будут соответствовать ожидаемому составу. Тщательное предотвращение присутствия кислорода и воды во время нагревания имеет решающее значение для качества препаратов.

Предварительное спекание. Полученные указанным методом соединения возможно тоньше измельчают и с применением давления в 2000 *кг* на 1 *см*^{2} спрессовывают в стержни размером 3×3×40 или 5×5×40 *мм*. Спрессовывание стержней обычно удается только при добавлении 2—5% порошка металла. Для предварительного спекания стержни, погруженные (для защиты их поверхности от образования на них налета окислов) в порошок нитрида, нагревают в токе азота до 2300° в небольшой короткозамкнутой вольфрамовой печи (см. гл. I, стр. 34); при этом незначительное количество свободного металла переходит в нитриды. Ввиду того что при этом происходит сильная усадка стержней, сопровождаемая образованием пор, материал необходимо измельчить, снова спрессовать и подвергнуть спеканию указанным способом. Такую обработку необходимо повторять (2—4 раза) до тех пор, пока подвергнутые предварительному спеканию стержни не станут в некоторой степени плотными.

Спекание при высокой температуре. Стержни, в достаточной мере уплотненные и скрепленные путем предварительного спекания, устанавливают в зажимы для непосредственного нагревания электрическим током. Их обработку производят в атмосфере технического аргона, содержащего 12—15% азота; описание применяемой аппаратуры см: [C. Agte, H. Alterthum, Z. tech. Phys., **11**, 182 (1930)].

Вследствие такого сильного спекания при высоких температурах, близких к точкам плавления металлов, автоматически происходит значительное самоочищение путем испарения всех примесей, так как при предельно высоких температурах давление паров примесей выше, чем давление паров высокоплавких нитридов. Впрочем окислы с точками плавления, немного более низкими по сравнению с точками плавления нитридов, испаряются при этом лишь с трудом, а карбиды с их еще более высокими точками плавления и вовсе не испаряются. В качестве подстилок и материала для выстилки нагревательной печи могут быть применены поэтому только молибден и вольфрам.

III. $$\underset{379,46}{2TiCl_4} + \underset{28,02}{N_2} + \underset{8,08}{4H_2} = \underset{123,82}{2TiN} + \underset{291,76}{8HCl}$$

Техника процесса наращивания—такая, какая была указана при описании выделения металлов титана, циркония и гафния из газовой фазы, но только в данном случае приходится работать в атмосфере смеси водорода и азота, содержащей пары $TiCl_4$. При применении одного только азота реакция на накаленной проволоке легко не протекает.

Аппаратура состоит из газометра, наполненного смесью одинаковых объемов водорода и азота. Эту смесь пропускают пузырьками через наполненную $TiCl_4$ промывную склянку, нагретую до 36° (давление пара $TiCl_4$=17 *мм* рт. ст.). Скорость газового тока при этом не имеет значения, лишь бы она была достаточно медленной для того, чтобы могло быть достигнуто насыщение хлористым титаном. Наиболее благоприятное давление газа устанавливается приблизительно при 30—40 *мм* рт. ст.; оно может быть измерено по ртутному манометру, в котором поверхность ртути защищена тонкой пленкой бутилфталата.

Собственно реакционный сосуд состоит из круглодонной колбы из иенского стекла или из стекла пирекс, в которой с обеих сторон припаяны трубки для ввода и выпуска газовой смеси. Снизу в колбу введена с помощью при-

шлифованного соединения несущая проволока, имеющая форму дуги (длиной 8—10 *см*). К этой проволоке припаяны два толстых вольфрамовых электрода. Нити накала толщиной 0,2 *мм* могут быть изготовлены из вольфрама или из тантала. Танталовые нити могут быть непосредственно приварены к вольфрамовым стержням, между тем как вольфрамовые нити нуждаются в коротком никелевом переходном мостике. Нити накала необходимо в продолжение реакции нагревать приблизительно до 1450°; при этом ток должен в продолжение 40 мин. повышаться приблизительно от 10 до 22 *а*, так как выделяющийся TiN тоже является хорошим проводником. Очень невыгодным оказывается то обстоятельство, что за поддержанием температуры невозможно следить при помощи оптического пирометра, так как треххлористый титан $TiCl_3$, одновременно образующийся в результате весьма сильного разложения $TiCl_4$, осаждается на стенках колбы. Поэтому необходимо производить приблизительную оценку температуры путем измерения пропущенного тока, что может быть осуществлено на основании данных предварительного опыта, проведенного в отсутствие $TiCl_4$. Нитрид выделяется в виде мелкокристаллического налета с металлическим латунным или золотым блеском.

ДРУГОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ

IV. $$TiCl_4 + NH_3 \rightarrow TiN$$
$$189{,}73 \quad 17{,}03 \quad 61{,}91$$

Нитрид титана, содержащий хлор, выделяется с плохим выходом в виде налета, приставшего к стенкам фарфоровой трубки, при термическом разложении при температуре 800° газовой смеси из $TiCl_4$ и NH_3 или твердого соединения $TiCl_4 \cdot 4NH_3$, находящегося в передней части трубки и испаряемого в токе NH_3.

Для получения аммиаката четыреххлористого титана этот хлорид перегоняют в трубку для проведения реакции при высоком давлении и перекрывают его при температуре—60° слоем избытка NH_3. После 12-часового встряхивания в запаянной трубке при комнатной температуре образуется бледножелтое соединение.

При нагревании до 1500° разложившегося при 800° «сырого нитрила», производимого в токе NH_3 в трубке из твердого фарфора в течение 6 час., получают не содержащий хлора препарат, состав которого соответствует формуле TiN.

Свойства. Порошок бронзового цвета. *D* 5,21. Т. пл. 2950°. Диссоциирует в некоторой степени уже при плавлении. Кристаллизуется по типу *B*1 (тип NaCl) в широких фазовых пределах ($TiN_{1,0}$—$TiN_{0,4}$) и обнаруживает очень хорошую электропроводность. Нерастворим даже и при кипячении в HCl, HNO_3 и H_2SO_4; при нагревании в царской водке быстро переходит в раствор; при кипячении с раствором едкого кали выделяет NH_3; то же наблюдается и при нагревании с натронной известью.

НИТРИД ЦИРКОНИЯ. НИТРИД ГАФНИЯ

I. ZrN и HfN могут быть получены по тому же методу, как и TiN, но только температура реакции должна быть выше—приблизительно около 1300°. Ввиду того что молибден начинает при этой температуре образовывать карбид, приходится в данном случае пользоваться вольфрамом. Образуются продукты реакции лишь 90%-ной чистоты; примеси состоят главным образом из окисей.

II. Желто-бурый ZrN (т. пл. 2980°) получают при синтезе из элементов путем двухчасового прокаливания при 1200°.

III. При получении ZrN, соответственно, HfN из $ZrCl_4$($HfCl_4$) по методу наращивания в присутствии водорода (смеси водорода с азотом или аммиака) требуется более низкая температура нити накала (2000—2400°), чем в атмосфере чистого азота (2900°). В последнем случае выделение протекает гораздо медленнее, чем в присутствии водорода.

При взаимодействии с азотом циркониевых проволок, т. е. при их нагревании в чистом азоте, ZrN образуется даже при температурах, немногим более низких, чем температура его плавления (1860°), весьма медленно и, кроме того, в очень разрыхленном ломком состоянии.

Литература. Общие сведения Agte C., Moers K., Z. anorg. Chem., **198**, 233 (1931).
I. Friederich E., Sitiig L., Z. anorg. Chem., **143**, 293 (1925).
II. Ehrlich P., Z. anorg. Chem., **259**, 1 (1949).
III. Van Arkel A. E., de Boer J. H., Z. anorg. Chem. **148**, 345 (1925); Pollard F. H., Woodward P., J. Chem. Soc. (London), **1948**, 1709; Trans. Faraday Soc., **46**, 190 (1950).
IV. Brager A., Acta physicochim. USSR **11**, 617 (1939); Ruff O., Eisner F., Ber. dtsch. chem. Ges., **41**, 2250 (1908); 42, 900 (1909).

НИТРИД ТОРИЯ

Th_3N_4

I. $$3Th + 2N_2 = Th_3N_4$$
$$696{,}36 \quad 56{,}04 \quad 752{,}39$$

Th_3N_4 в большинстве случаев получают при нагревании тория в токе сухого и очищенного азота. Для достижения полноты реакции достаточно трехчасового нагревания стружек металла при 800°. Содержание окислов ухудшает степень азотирования.

II. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

$$3ThCl_4 + 2N_2 + 6H_2 = Th_3N_4 + 12HCl$$
$$112{,}18 \quad 5{,}60 \quad 1{,}21 \quad 75{,}23 \quad 43{,}76$$
(числа уменьшены в 10 раз)

Ввиду того что Th_3N_4 не проводит электрического тока, в данном случае мало пригоден метод наращива-

ния, хорошо применимый для получения в чистом виде TiN и ZrN. В нагретой до 800° колбе, наполненной твердым $ThCl_4$ на вольфрамовой нити, нагретой в атмосфере смеси азота с водородом до температуры >1000°, выделяется темнобурый Th_3N_4 лишь с небольшим выходом.

$$3ThO_2 + 6C + 2N_2 = Th_3N_4 + 6CO$$
$$792{,}36 \quad 72{,}06 \quad 56{,}04 \quad 752{,}39 \quad 168{,}06$$

Путем прокаливания спекшегося вольфрамового стержня, содержащего ThO_2+графит, в атмосфере азота до температуры выше 2000°, образуются черные кристаллы Th_3N_4 наряду с окрашенными в более светлые цвета продуктами, содержащими окислы.

Свойства. Темнокоричневый, почти черный порошок. В сухом воздухе устойчив, в кислотах растворяется легко.

Литература. I. Neumann B., Kröger C., Haebler H., Z. anorg. Chem., 207, 145 (1932).
II. Düsing W., Hüniger M., Techn. Wiss. Abhdlg. Osram, 2, 357 (1931).

АЗОТНОКИСЛЫЙ ТОРИЙ (НИТРАТ ТОРИЯ)
$Th(NO_3)_4 \cdot xH_2O$

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ТОРИЯ ИЗ МОНАЦИТА

Монацитовый песок, очень сильно обогащенный при помощи механических методов обработки и состоящий из SiO_2 вместе со смесью силиката тория и фосфатов редкоземельных металлов, обычно содержит 4—5% ThO_2. Переведение в растворимое состояние прокаленного и перемолотого в тончайший порошок материала осуществляется продолжительным выдерживанием его при 210° в концентрированной H_2SO_4. После охлаждения тестообразную массу растворяют в ледяной воде и отфильтровывают нерастворившийся материал. Дальнейшая обработка осуществляется разными путями.

I. По первому методу торий количественно осаждают после нейтрализации и разбавления раствора в виде фосфата вместе с незначительным количеством фосфатов редкоземельных металлов. Фосфаты растворяют в концентрированной соляной кислоте, осаждают щавелевой кислотой и хорошо промытый осадок экстрагируют теплым раствором Na_2CO_3. При этом главная масса редкоземельных металлов остается нерастворенной, в то время как торий переходит в раствор в виде комплексного карбоната $[Na_6Th(CO_3)_5]$. От примеси остатков редкоземельных металлов торий очищают путем повторной кристаллизации в виде сульфата $[Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O]$, причем каждый раз его сначала осаждают аммиаком в виде гидроокиси, а последнюю затем снова переводят в сульфат, растворяя в серной кислоте. Наконец, растворяя гидроокись в азотной кислоте, торий переводят в нитрат.

По более старому методу торий совместно с редкоземельными металлами осаждают в кислом растворе в виде оксалатов. Из последних экстрагируют торий в виде карбонатотората путем обработки раствором Na_2CO_3.

II. С хорошим выходом можно получить ThO_2 по следующему методу, который служит главным образом для получения редкоземельных металлов. Отфильтрованный раствор сульфатов обрабатывают Na_2SO_4 для осаждения цеританых земель в виде двойных сульфатов. Соответствующая соль тория $[Na_2SO_4 \cdot Th(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ остается при этих условиях в растворе. После фильтрования раствор нагревают до 90° и из кислого раствора осаждают щавелевой кислотой главным образом оксалат тория. Дальнейшая обработка проводится, как было указано выше.

III. Очистка нитрата тория. Сырой продукт пять раз перекристаллизовывают после добавления самого чистого NH_4NO_3 из воды в виде двойной азотнокислой соли $[Th \cdot (NO_3)_4 \cdot NH_4NO_3 \cdot 8H_2O]$. Для дальнейшей очистки продукт растворяют в трижды перегнанной дестиллированной воде, добавляют дважды перегнанной азотной кислоты и упаривают в платиновой чашке на водяной бане с электрическим обогревом до начала кристаллизации. Выделяющиеся при охлаждении льдом и при длительном помешивании кристаллы отделяют центрифугированием и снова растворяют. После пятикратного повторения этой обработки приблизительно половина взятого для очистки количества соли тория остается в виде двойной соли.

После растворения в самой чистой воде и нового фильтрования торий осаждают в азотнокислом растворе очищенной щавелевой кислотой в виде оксалата. Последний отсасывают и после промывания спиртом высушивают. Полученный таким образом оксалат тория можно непосредственно прокаливать для получения двуокиси или снова превращать в нитрат путем растворения в концентрированной азотной кислоте.

IV. Получение гидратов. $Th(NO_3)_4$ выкристаллизовывается с различным содержанием воды в зависимости от того, получен ли он из растворов $Th(OH)_4$ или из растворов в азотной кислоте не очень сильно прокаленной двуокиси. При охлаждении он кристаллизуется из не слишком сильно подкисленных растворов с 12 молями воды после упаривания раствора.

Упаривание раствора при 15° приводит к пентагидрату, который устойчив при нагревании

до 80° на воздухе, не содержащем CO_2. При более высокой температуре он переходит в тригидрат, а при температуре 125—150°—в полугидрат. Выше 150° от него отщепляются вода и окислы азота.

V. Получение безводной соли $Th(NO_3)_4$ получают при действии ангидрида азотной кислоты N_2O_5, конденсированного при—78° на гидраты нитрата тория, содержащие небольшие количества воды.

Свойства. Мол. вес $Th(NO_3)_4$ 480,15; $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 570,23. Очень легко растворяется в воде и спирте. Водный раствор вследствие гидролиза имеет кислую реакцию и медленно выделяет основную соль. Продажный продукт обыкновенно содержит около 4 молей воды; обычной примесью является сульфат. Очень легко соединяется с нитратами щелочных и щелочноземельных металлов в виде прекрасно кристаллизующихся двойных нитратов. Соли щелочных металлов, соответствующие формуле $Alk_2[Th(NO_3)_6]$, кристаллизуются без воды; соответствующие сложные соединения щелочноземельных металлов содержат 8 молей воды. Наряду с ними существуют еще содержащие воду тораты щелочных металлов типа $Alk[Th(NO_3)_5]$.

Литература. I. Pearce D. W., Hansen R. A., Butler J. C. в Fernelius W. C., Inorganic Syntheses, v. II, New York—London 1946, p. 38; Biltz H., Biltz W., Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, Leipzig, 1920, S. 226; Vanino L., Handbuch der Präparativen Chemie, Bd. I., Anorganischer Teil, Stuttgart, 1925, S. 759.

II. Pilkington E. S., Wylie A. W., J. Soc. Chem. Ind., 66, 387 (1947); здесь приведена и дополнительная литература.

III. Hönigschmid O., Horovitz S., Sitz.—Ber. Akad. Wissensch., Wien, IIa, 12b, Heft 3 (1916); ср. также Archibald E. H., The preparation of pure inorganic substances, New York, 1932, p. 193.

IV. Chauvenet E., Souteyrand-Franck, Bull. soc. chim. France, (4) 47, 1128 (1930).

V. Miscialetti P., Gazz. chim. ital., 60, 882 (1930).

ФОСФИДЫ ТИТАНА, ФОСФИДЫ ЦИРКОНИЯ, ФОСФИДЫ ТОРИЯ

TiP, ZrP_2, ZrP, Th_3P_4

ФОСФИДЫ ТИТАНА

I. Для получения фосфидов титана можно применить синтез из элементов под давлением по методу Фарадея (гл. I, стр. 60).

$$\underset{47,90}{Ti} + \underset{30,97}{P} = \underset{78,87}{TiP}$$

Согласно Бильцу и сотр., поступают следующим образом. 2 *г* стружек титана с частицами величиной с булавочную головку (относительно приготовления таких стружек см. описание метода получения низших окислов титана) и 4 *г* красного фосфора отвешивают в небольшом трубчатом тигле, изготовленном из массы К или из спекшегося глинозема, и запаивают в высоком вакууме навеску в трубке из кварцевого стекла для проведения реакции при высоком давлении после нагревания этой трубки пламенем горелки. Для синтеза благоприятно нагревание более холодной половины трубки до 450°, а более горячей части трубки, в которой находится титан,—до 950°. Продолжительность реакции доходит до 6 суток в два периода по 3 суток. После первого нагревания в течение 3 суток трубку медленно охлаждают в течение 3—4 час., причем не вступивший в реакцию фосфор перегоняют в более холодную половину трубки; продукт реакции без труда поддается растиранию в агатовой ступке в тонкий порошок, и уже этим обнаруживается, что ковкий титан вступил в реакцию. Измельчение осуществляют под слоем CS_2, который удаляют спиртом и высушиванием в вакууме над едким натром при 120—140°. В темносером металлическом препарате уже нельзя через микроскоп различить красный фосфор. На втором этапе фосфор отвешивают в таком количестве, чтобы снова 3 атома фосфора приходились на 1 атом титана. При втором нагревании в течение 3 суток поступают точно таким же способом, как было указано выше. После этого получают фосфид, который не совсем точно соответствует формуле TiP, но имеет состав, соответствующий, самое большее, формуле $TiP_{0,9,2}$.

II. $$\underset{189,73}{TiCl_4} + \underset{34,99}{PH_3} \rightarrow \underset{78,8}{TiP}$$

Для синтеза фосфида титана по Гевеке получают PH_3 из желтого фосфора и едкого кали, промывают ток газа сначала концентрированной соляной кислотой для устранения самовоспламеняющихся фосфористых водородов, а затем концентрированным раствором едкого натра; газ высушивают пропусканием его через две U-образные трубки, наполненные кусками затвердевшего после плавления $CaCl_2$ и через две трубки с P_2O_5; затем присоединяют U-образную трубку, охлаждаемую до —25°, для конденсации в ней испарившегося снова при нагревании $TiCl_4$. К этой части прибора пришлифована другая ее часть, выдутая из стекла супремакс. Она состоит из шарообразного приемника для $TiCl_4$ и из трубки для нагревания длиной 40 *см*; затем следуют приемник для улавливания $TiCl_4$ из простого стекла и сосуды для поглощения PH_3 (раствор $CuSO_4$ и трубочка с медной сеткой). Непосредственно к прибору для получения PH_3 присоединен двухходовый кран, позволяющий выравнивать повышенное давление.

Сначала прибор наполняют водородом, затем нагревают реакционную трубку до 750°, включают в работу источник выделения PH_3 (на 3—4 часа) и, наконец, нагревают бывший сначала в холодном состоянии запас $TiCl_4$, после чего в реакционной трубке начинается в первую очередь реакция образования соединения $TiCl_4$ с PH_3. Продолжительность этой реакции составляет около 3 час. При проведении этой реакции можно так же, как это было описано выше относительно получения TiS_2 из $TiCl_4$ и H_2S, пропускать пары $TiCl_4$ еще

раз обратно через реакционную трубку. Фосфид титана отлагается на стенках трубки в виде светлосерой, блестящей, как зеркало, пленки с металлическим блеском. Препарат даже и после последующей обработки при 350° в высоком вакууме еще содержит примесь хлорида. Наиболее фосфорированные продукты имеют состав $TiP_{0,93}$; выход незначительный.

Свойства. Черно-серый порошок с металлическим блеском, мало поддающийся действию кислот даже при нагревании. TiP термически весьма устойчив; возможно предположить существование и субфосфида; D 3,94.

Литература. Biltz W., Rink A., Wiechmann F., Z. anorg. Chem., **238**, 395 (1938); Gewecke I., Liebigs Ann., **361**, 79 (1908); относительно системы $TiCl_4/PH_3$ ср. Höltje R., Z. anorg. Chem., **190**, 246 (1930).

ФОСФИДЫ ЦИРКОНИЯ

Для получения препаратов соединений, входящих в систему Zr/P, применяют синтез при высоком давлении, как и для получения TiP. Первая стадия: предварительная обработка в трубке Фарадея в течение 50 час. при температурах 1000/500° и при атомном соотношении навесок 1Zr : 4 P. Вторая стадия: последующая обработка в кварцевой трубке для проведения реакций при высоких давлениях (с толщиной стенок 4 *мм* и внутр. диаметром 12 *мм*) в течение 50 час. при 800°. Получают черно-серый ZrP_2, который в высоком вакууме при 820° разлагается с образованием ZrP. В тех случаях, когда желательно получить фосфиды с содержанием P, не превышающим того содержания, которое соответствует формуле $ZrP_{\leqq 1}$, только вторая стадия служит лишь для получения гомогенного продукта. Ввиду того что в данном случае не приходится иметь дела со сколько-нибудь заметным давлением паров, можно пользоваться и обыкновенными кварцевыми трубками.

ZrP_2 можно получить также и по описанному для получения TiP методу II.

Литература. Strotzer E. F., Biltz W., Z. anorg. Chem., 239, 216 (1938).

ФОСФИД ТОРИЯ

В случае системы Th/P достаточно однократного нагревания, по Фарадею, в течение 60 час. при 940/450° при атомном соотношении Th : P=1 : 3 для образования фосфида состава, соответствующего формуле Th_3P_4. Существует также и субфосфид $ThP_{<0,6}$. Самые незначительные количества окисла на поверхности могут в связи со значительной адсорбционной способностью тория сильно исказить рентгенограмму. Поэтому при точных работах, в особенности при получении низших фосфидов, необходимо нагревать в высоком вакууме сначала задний конец кварцевой трубки с пустым трубчатым тиглем в течение одного часа; в это время передний конец трубки, содержащий кварцевую колбочку с исходными материалами, должен оставаться холодным. После охлаждения содержимому колбочки дают соскользнуть в тигель и отпаивают трубку.

Литература. Strotzer E. F., Biltz W., Z. anorg. Chem., 238, 69 (1938).

ФОСФАТЫ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Фосфаты, осажденные из растворов солей циркония, по их составу не являются однозначно определенными соединениями. Ортофосфату приписывают формулу $Zr(HPO_4)_2$, соответственно формулу $ZrO(H_2PO_4)_2$; при продолжительном прокаливании до температуры $>700°$ он переходит в ZrP_2O_7.

I. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O \rightarrow ZrO(H_2PO_4)_2 \rightarrow ZrP_2O_7$
322,29 301,18 265,17

2 *г* $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяют в 1,5 *л* 6н.HCl. К этому раствору приливают по каплям 1, 5 *л* 6 н. HCl, содержащей 2 *г* Na_2HPO_4. После многократного промывания тонкораздробленного осадка по методу декантации 6 н. HCl его отфильтровывают и высушивают при 80°. Продукт соответствует формуле $ZrO(H_2PO_4)_2 \cdot HfO(H_2PO_4)_2$ можно получить точно таким же методом; он по сравнению с солью циркония менее растворим.

II. Другой метод получения. 2 н. раствор сульфата (2—5% ZrO_2) и 2,5%-ный раствор H_3PO_4 одновременно приливают по каплям при 70—75° к 2 н. H_2SO_4.

Свойства. Трудно растворимы в концентрированных минеральных кислотах, за исключением фтористоводородной кислоты; в свежеосажденном состоянии растворяются, образуя комплексные соединения в смеси H_3PO_4, $H_2C_2O_4$ и концентрированной H_2SO_4. При действии раствора смеси $NaOH—Na_2O_2$ на холодную суспензию фосфата и при последующем перемешивании при 70° образуется растворимое в кислотах белое перекисное соединение.

ZrP_2O_7 кристаллизуется в правильной системе по типу $K6_1$.

Литература. I. Hevesy G., Kimura K., Angew. Chem., 38, 775 (1925); J. Am. Chem. Soc., 47, 2540 (1925); de Boer J. H., Z. anorg., Chem., 144, 193 (1925).

II. Larsen E. M., Fernelius W. C., Quill L. L., Analyt. Chem., 15, 512 (1943).

КАРБИД ТИТАНА, КАРБИД ЦИРКОНИЯ, КАРБИД ГАФНИЯ

TiC, ZrC, HfC

КАРБИД ТИТАНА

Методы получения TiN, подробно описанные выше (I—III), применимы также и для

получения карбида. Применяются следующие методы: I—метод технической переработки TiO_2+C, II—синтез из элементов и III—метод наращивания. В случае применения последнего метода можно также выделившийся первоначально титан перевести затем путем прокаливания в атмосфере углеводородов в карбид (IV), соответственно, получить карбид путем накаливания угольной нити в парах $TiCl_4$(V).

I. $$\underset{79,90}{TiO_2} + \underset{36,03}{3C} = \underset{59,91}{TiC} + \underset{56,02}{2CO}$$

Согласно Агте и Моерсу смесь чистой TiO_2 с ацетиленовой сажей очищают при 2000° с целью удаления присутствующих газов, после чего эту смесь помещают в графитовую лодочку и нагревают в графитовой трубчатой печи в течение получаса до температуры 1700—1800°. В качестве вытесняющего газа пользуются тщательно очищенным и высушенным водородом. Ввиду того что этот газ при взаимодействии с горячими графитовыми стенками трубки образует углеводороды, рекомендуется при составлении исходной смеси ограничиваться содержанием углерода на 15—25% меньшим, чем теоретически вычисленное количество. Продукты реакции обычно содержат еще примесь кислорода.

При очень быстром нагревании смеси TiO_2+3C в токе водорода или окиси углерода в течение 20 мин. до 1900° удается, как показал Мейерсон, получить продукт, содержащий 19,5% углерода; при дальнейшем нагревании содержание углерода падает до 17%, так как при этом происходит обезуглероживание.

Предварительное спекание. Спрессованные под давлением 2000 *кг* на 1 *см*^{2} карбидные стерженьки затем помещают в графитовую лодочку и нагревают в графитовой трубчатой печи до температуры между 2500 и 3000° и эту температуру поддерживают приблизительно в течение 15 мин. Покрытие лодочки карбидным порошком оказывает при этом действенную защиту поверхности от дальнейшего поглощения углерода.

В связи с сильной усадкой процессы измельчения, спрессовывания и нового спекания должны быть повторены 2—4 раза.

Спекание при высокой температуре. Ввиду того что карбиды в вакууме разлагаются, необходимо производить процесс спекания при высокой температуре в атмосфере технического аргона. При нагревании почти до температуры плавления, лежащей очень высоко, вследствие испарения всех загрязняющих примесей происходит существенная самоочистка.

Относительно процессов спекания см. также на стр. 569, при описании синтеза TiN.

II. $$\underset{47,90}{Ti} + \underset{12,01}{C} = \underset{59,91}{TiC}$$

Титановые стружки смешивают в стехиометрическом отношении с ацетиленовой сажей, тщательно очищенной нагреванием до 2000° от примеси газов, и нагревают для начала реакции в лодочке из BeO в высоковакуумной печи сначала до 1800°. Источником нагревания служат вольфрамовые лодочки (длиной 40 *мм*, шириной 10 *мм* и высотой 8 *мм*), через которые пропускают сильные токи (около 200 *а*) при низком рабочем напряжении (см. также печь, описанную в гл. I. на стр. 34). Для окончательного спекания предварительного продукта, истертого в тонкий порошок, его необходимо нагревать в течение 10 мин. до 2400°.

III. Этот метод основан на том, что вольфрамовую нить, служащую только носителем, нагревают в атмосфере, состоящей из смеси летучего галоидного соединения данного металла, углеродистого соединения и водорода. Вместо применения окиси углерода Моерс рекомендует применять углеводороды, например толуол и другие; возможного при этом выделения свободного углерода наряду с карбидом можно избежать путем установления невысокого парциального давления углеводорода. Присутствие водорода облегчает в значительной степени реакции у нити накала. Так, например, температуры разложения галоидных соединений снижаются в значительной степени подобно тому, как если бы работа производилась в вакууме, соответственно, при пониженном давлении.

$$\underset{189,73}{TiCl_4} + \underset{16,04}{CH_4} \overset{+H_2}{=} \underset{59,91}{TiC} + \underset{145,88}{4HCl}$$

Ток чистого водорода, не содержащего примесей азота и кислорода, лучше всего полученного электролитически, разделяют на две струи и раздельно пропускают их через промывную склянку с $TiCl_4$, температуру которой поддерживают на уровне комнатной, и через такую же склянку с толуолом, охлаждаемым до—15°. Смесь паров пропускают затем в реакционный сосуд. Температуру нити накала лучше всего поддерживать на уровне приблизительно 1600°. Этого можно достигнуть путем повыше-

ния тока в течение процесса. О дальнейших подробностях см. в статье Агте и Моерса.

Другие методы получения.

IV. Вместо метода, описанного выше, может быть применен другой, при котором полученная путем наращивания металлическая нить превращается затем при нагревании в атмосфере углеводорода в карбидную нить. Однако это видоизменение метода не очень удобно для металлов с низкими точками плавления (титан, цирконий), так как при этом необходимо производить накаливание в течение очень продолжительного времени. Для получения карбидов вольфрама, тантала и гафния этот метод может быть применен с успехом.

V. Для того чтобы центральная вольфрамовая проволочка, которая для всех полученных по методу наращивания металлических стержней является основой, не могла представлять собой загрязняющую металл примесь, разработан вариант описанного метода, заключающийся в том, что проводят прокаливание угольной нити в парах летучего галоидного соединения металла (как в присутствии, так и в отсутствие водорода).

Недостатком этого метода является, то обстоятельство, что диссоциация хлоридов на нити накала не приостанавливается также и тогда, когда весь углерод исходной нити уже вступит в реакцию; переменные количества металла будут и далее поглощаться карбидом. Путем прокаливания в высоком вакууме (для испарения растворившегося металла) или в атмосфере углеводорода (для превращения избытка металла в карбид) могут быть получены карбиды со стехиометрическим составом. Более подробные данные можно найти в цитированной работе.

Свойства. Серый порошок. *D* 4,92. Т. пл. 3410°. При очень хорошей электропроводности имеет положительный темпертурный коэффициент. Кристаллизуется по типу *B*1, (тип NaCl) в значительных фазовых пределах ($TiC_{1,0}$—$TiC_{0,3}$); в соответствии с этим при обезуглероживании путем прокаливания в водороде при температуре 1900° образуются незанятые места в решетке углеродных атомов; атомы углерода изоморфно замещаются на атомы кислорода при прокаливании препарата в атмосфере CO; в расплавленном состоянии TiC может растворять C, понижая при этом точку своего плавления; C снова выделяется при затвердевании в виде графита.

Нерастворим в соляной кислоте; растворим в азотной кислоте.

КАРБИД ЦИРКОНИЯ, КАРБИД ГАФНИЯ

ZrC и HfC можно получить по тому же методу. Во взаимодействие приводят смеси $ZrO_2(HfO_2)+3C$, соответственно Zr (Hf)+C при температурах выше 2000°. Ввиду того что ZrC и HfC при этих условиях очень чувствительны к действию азота, необходимо проводить реакцию спекания при высокой температуре в атмосфере 99%-ного аргона.

ZrC и HfC при плавлении растворяют углерод так же, как и TiC. Наибольшую помеху представляет это явление при получении ZrC, так как таким путем т. пл. с 3500° для ZrC снижается вследствие растворения в нем углерода приблизительно до 2450°; при охлаждении снова выделяется углерод.

При получении ZrC и HfC по методу наращивания необходимо проводить синтез несколько иначе, чем было выше описано для TiC, так как $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ являются твердыми веществами. В этих случаях в реакционную колбу помещают достаточное количество хлорида и нижнюю часть ее нагревают при помощи небольшой печи до такой температуры (около 300°), чтобы давление паров достигало приблизительно 10—20 *мм*. То же самое относится и к методу V.

Техническое получение ZrC из $ZrSiO_4$+C в графитовом тигле, помещенном в электрическую дуговую печь, описано Кролл'м и сотрудниками [Trans. Electrochem. Soc., 89, 263, 317 (1946); 92, 187 (1947); J. Electrochem. Soc., 94, 1 (1948)].

Литература. Общие сведения: Agte C., Moers K., Z. anorg. Chem., 198, 233 (1933).

I. Мейерсон Г. А., Липкес Я. М., ЖПХ, 18, 24, 251 (1945); Friederich E., Sitiig L., Z. anorg. Chem., 144, 169 (1925).

II. Ehrlich P., Z. anorg. Chem., 259, 1 (1949).

III. u. IV. Van Arkel A. E., de Boer J.H., Z. anorg. Chem., 148, 345 (1925).

V. Burgers W. G., Basart J. C., Z. anorg. Chem., 216, 209 (1934).

КАРБИДЫ ТОРИЯ

ThC, ThC_2

$$ThO_2 + 3C = ThC + 2CO;$$
264,12 36,03 244,13 56,02

$$ThO_2 + 4C = ThC_2 + 2CO$$
264,12 48,04 256,14 56,02

Получение карбидов осуществляется в электрической дуговой печи. Электрическую дугу зажигают внутри графитового тигля, в который помещена реакционная смесь. Для плавления реакционной массы пользуются током приблизительно 200 *а* при напряжении 110 *в*. Соответствующая приведенным выше уравнениям смесь ThO_2 с прокаленной сажей (0,24% золы) или порошком графита (0,33% золы), который следует предпочесть в связи с его меньшим объемом, замешивают в тесто с небольшим количеством крахмала и воды и выпаривают при помешивании досуха. Высушенные массы состоят из кусочков, которые можно перенести фарфоровой ложечкой в тигель, не опасаясь того, что они могут быть выдуты выделяющимся CO.

Свойства. ThC_2: непрозрачные, темножелтые кристаллы с металлическим блеском псевдоквадратной системы. *D* 8,96; т. пл. 2650°; при высокой температуре смешивается с ThC во всех соотношениях, однако при

комнатной температуре практически нерастворим; образует с графитом эвтектическую смесь с точкой плавления 2500°, соответствующую средней формуле $ThC_{2,8}$; разложение при действии воды протекает медленно, при действии разбавленных кислот — быстро с выделением смеси углеводородов (главным образом ацетилена) и водорода.

ThC: т. пл. 2620°; кристаллизуется по типу NaCl; перерыв смешиваемости начинается при 1980° и при составе, соответствующем средней формуле $ThC_{0,9}$, а при комнатной температуре этот перерыв наблюдается в пределах от $ThC_{0,05}$ до $ThC_{0,76}$.

Литература. v. Stackelberg M., Z. phys. Chem., (B) 9, 437 (1930); Wilhelm H. A., Chiotti P., Transact. Am. Soc. Metals, **42**, 1295 (1950).

СИЛИЦИД ТИТАНА, СИЛИЦИД ЦИРКОНИЯ, СИЛИЦИД ТОРИЯ

$TiSi_2$, $ZrSi_2$, $ThSi_2$

I. СИНТЕЗ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

$$Ti\ (Zr,\ Th) + 2Si = TiSi_2\ (ZrSi_2,\ ThSi_2)$$
$$47{,}90\ 91{,}22\ 232{,}12 \quad 56{,}18 \quad 104{,}08\ 147{,}40\ 288{,}30$$

Силициды получают путем сплавления или спекания в печи Таммана хорошо перемешанных растертых в порошок смесей, взятых в стехиометрических количественных соотношениях, в тиглях из спекшегося глинозема или из богатой глиноземом массы (массы Пифагора) в атмосфере аргона в качестве защитного газа. Во всех случаях их образование в твердом состоянии протекает при сравнительно невысокой температуре в результате бурной экзотермической реакции. Поэтому рекомендуется брать навески величиной не более нескольких граммов.

По Александеру, сначала предпочитают нагревать в вакууме вместо чистых металлов истертые в порошок гидриды и после начавшегося при 400—500° выделения водорода продолжают нагревание в атмосфере водорода. Эти гидриды уже при 900° образуют с кремнием спекшиеся продукты.

Для получения $ThSi_2$ Брауер и Мициус, в соответствии с указаниями Хонигшмида, сплавляют при 1100° в высоком вакууме растертую смесь алюминия, тория и силумина (13% Si, 87% Al), спрессованную в таблетки длиной приблизительно 10 *мм* и толщиной 5 *мм* в тиглях из Al_2O_3 и получают при медленном охлаждении (в продолжение 4 час. от 1100 до 800°) в корольке алюминия хорошо образованные кристаллы. Эти кристаллы путем попеременной обработки разбавленной соляной кислотой и едким кали при медленном нагревании очищают от избытка алюминия и в заключение промывают водой и спиртом. Ввиду того что значительная часть крупинок силицида образует частицы смеси, связанные примесью кремния и кремнезема, кристаллиты перетирают в агатовой ступке и встряхивают каждый раз со свежей порцией бромоформа (D 2,9) до тех пор, пока посторонние примеси, в особенности частицы SiO_2, не поддающиеся удалению химическим путем, не всплывут на поверхность жидкости. Упаривание с фтористоводородной кислотой невозможно, так как при этом силицид подвергается разложению.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ
II. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИМ ПУТЕМ

При поджигании смеси, состоящей, например, из 200 *г* алюминия в порошке, 250 *г* серы, 180 *г* SiO_2 и 15 *г* TiO_2 или 40 *г* K_2TiF_6, покрытой тонким слоем магния, можно получить в корольке наряду с кремнием и алюминием небольшие стально-серые тетрагональные пирамиды $TiSi_2$.

III. ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИЦИДОВ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Силициды получают в чистом кристаллическом виде путем электролиза расплавленной смеси, состоящей, например, из K_2SiF_6 с 0,1 TiO_2, при температуре приблизительно 900° с применением железного катода или путем электролиза TiO_2, растворенной в расплавленном силикате.

IV. РЕАКЦИЯ МЕТАЛЛА С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ КРЕМНИЕМ

Силициды получают в виде корок при нагревании металлов при температуре от 1100 до 1500° в токе водорода, содержащем пары $SiCl_4$.

Свойства. Бело-серые кристаллы с металлическим блеском, отличающиеся хорошей термической и электрической проводимостью. D $TiSi_2$ 4,02; $ZrSi_2$ 4,88; $ThSi_2$ 7,63.

$TiSi_2$ и $ZrSi_2$ нерастворимы во всех минеральных кислотах, кроме фтористоводородной кислоты; $ZrSi_2$ нерастворим также в 10%-ном растворе KOH, в котором $TiSi_2$, наоборот, способен медленно растворяться. На $ThSi_2$ щелочи не действуют, но он растворяется в разбавленных и в концентрированных галогеноводородных кислотах на холоду медленно, а при нагревании — быстро.

Хлор взаимодействует с силицидами уже при 500°. При прокаливании на воздухе $TiSi_2$ сравнительно устойчив, в то время как $ZrSi_2$ и $ThSi_2$ при этом сгорают.

Литература. I. Hönigschmid O., Monatsh. Chem., 28, 1017 (1907); Alexander P. P., Metals a. Alloys, 9, 179 (1938); Laves F., Wallbaum H. J., Z. Kristallogr., **101**, 78 (1939); Brauer G., Mitius A., Z. anorg. Chem., 249, 325 (1942); Wallbaum H. J., Z. Metallk., 33, 378 (1941).

II. Hönigschmid O., C. R., **142**, **157**, 280 (1906); Monatsh. Chem., 27, 205, 1069 (1906).

III. Dodero M., C. R., **208**, 799 (1939); Andrieux J. L., Congr. chim. industr., Nancy, **18**, I, 124 (1938); Rev. Métallurgie, **45**, 49 (1948).

РАЗДЕЛ 23

ВАНАДИЙ, НИОБИЙ, ТАНТАЛ

Г. БРАУЕР

ВАНАДИЙ

V

Получение ванадия наивысшей очистки затруднено тем, что этот металл отличается значительной склонностью образовывать с неметаллами очень устойчивые фазы внедрения (главным образом с кислородом, азотом и углеродом.) Эти элементы при получении ванадия с самого начала должны быть совершенно устранены, так как потом их уже не удается или почти не удается удалить из металлической фазы. Поэтому из многочисленных предложенных методов только немногие дают возможность получить ковкий металл или порошкообразный ванадий одинаково высокой степени чистоты.

I. $V_2O_5 + 5Ca = 2V + 5CaO$

181,90 200,40 101,90 280,40

По методу, описанному Марденом и Ричем, 175 *г* V_2O_5 предварительно смешивают с 300 *г* измельченного кальция и с 300 *г* $CaCl_2$, для удаления воды предварительно нагретого в течение продолжительного времени до 450°, и помещают в небольшой стальной баллон, закрывающийся пришлифованной железной пробкой и прижимающей ее накидной гайкой. Добавление $CaCl_2$ в качестве плавня имеет существенное значение. К смеси добавляют еще небольшой кусочек натрия или калия, предназначенный для связывания впоследствии остатков кислорода и воды, или эвакуируют из баллона, содержащего реагирующую смесь, воздух и наполняют его аргоном. Герметически закрытый при помощи автогенной сварки или путем навинчивания крышки баллон нагревают в течение одного часа до 900—950° и после окончательного охлаждения вскрывают. Продукт реакции, отделенный острым инструментом в виде кусков, медленно переносят при помешивании приблизительно в 20 *л* холодной воды таким образом, чтобы не могло наступить местное разогревание. Масса распадается, ей дают осесть в течение приблизительно 2 мин., после чего ее сначала промывают водой, затем много раз разбавленной приблизительно до 2 н. концентрации HCl, а затем жидкость декантируют. Остаются нерастворившиеся ковкие зерна металлического ванадия.

По Мак-Кични и Сейболду, целесообразнее сочетать реакцию между V_2O_5 и кальцием с весьма экзотермической реакцией $Ca+2J=CaJ_2$. К тому же весьма благоприятным обстоятельством является тот факт, что CaJ_2 понижает температуру плавления шлаков в желательной степени и заменяет $CaCl_2$, участвующий в описанном выше методе получения ванадия.

Смесь из 300 *г* предварительно особо тщательно очищенной V_2O_5 (см. ниже), 552 *г* металлического кальция (т. е. взятого приблизительно с 60%-ным избытком) и 150 *г* иода помещают в тигель из спекшейся жженой магнезии, а последний—в герметически завинчивающийся стальной баллон емкостью приблизительно 1,5 *л*. Стальной баллон для указанных выше количеств реакционных материалов имеет, например, диаметр 100 *мм*, высоту 280 *мм*, толщину стенок 10 *мм* и закрывается стальной плоской крышкой с фланцами на болтах. Тигель из магнезии закрыт крышкой из того же материала, которая прижимается стальной крышкой, причем между обеими крышками имеется слой из зерен жженой магнезии. После откачки воздуха и заполнения бомбы аргоном ее закрывают и нагревают до начала реакции (425°). Непосредственно после начала воспламенения наступает саморазогревание до высокой температуры, сопровождающееся своеобразным шумом. Из продукта реакции выделяют

ванадий в виде зерен и порошка с 74%-ным выходом.

Взятый в реакцию V_2O_5 предварительно должен быть очищен от небольших количеств азота и водорода, которые в нем обычно еще содержатся в связи с его получением из NH_4VO_3. Это достигается путем нагревания ванадиевого ангидрида в токе влажного кислорода в течение 18 час. при 400°.

II. Очень чистый ванадий в виде мелкого порошка получают путем восстановления VCl_3:

$$\underset{157,32}{VCl_3} + 1^1/_2\underset{3,03}{H_2} = \underset{50,95}{V} + 3\underset{109,41}{HCl}$$

Над 7 *г* VCl_3, находящимися в платиновой лодочке, пропускают водород, предварительно очень хорошо очищенный от незначительных примесей кислорода, азота или воды (см. удаление примеси кислорода к азоту, согласно указаниям, данным на стр. 232, 233, и примеси азота к аргону, согласно указаниям, приведенным на стр. 64, 65). Лодочка помещена в платиновую трубку, а последняя—в более длинную фарфоровую трубку. Платиновая трубка употребляется для защиты фарфоровой трубки от действия возгоняющегося VCl_3 и от образующегося из таких возгоняющихся соединений металлического ванадия, а также для надежного предохранения от загрязнения примесями соединений кремния, веществ, содержащихся в лодочке. В виде дополнительной защиты образующегося в результате реакции ванадия от возможных загрязняющих примесей перед платиновой трубкой в направлении протекающего тока газа помещают еще вторую фарфоровую лодочку с порошкообразным ванадием. Этот предохранительный ванадий, который может отличаться и не столь высокой степенью очистки, предназначен для поглощения последних остатков азота и кислорода из протекающего газа. К концу трубки присоединена пустая большая U-образная трубка для наблюдения за отходящими газами, а также изолирующий затвор с раствором едкого кали. Фарфоровую трубку медленно нагревают, доводя, наконец, температуру до 900°, до тех пор пока не прекратится выделение HCl, наступающее после первоначального незначительного выделения коричневых паров. Лишь после полного охлаждения в токе водорода продукт реакции вынимают из трубки.

Платина в этом процессе поглощает немного ванадия и становится окрашенной в более темный цвет, хрупкой и ломкой. При прокаливании на воздухе или (что еще более эффективно) при обработке расплавленной смесью из 1 части KNO_3 и 15 частей $NaKCO_3$ можно снова удалить ванадий в виде V_2O_5 из платины и таким образом вполне регенерировать последнюю.

III. Путем выделения из газовой фазы можно получить очень чистый ванадий в приборе, изображенном на рис. 251 (стр. 537). В этом случае необходимо, чтобы прибор был из кварца и чтобы он был нагрет во время реакции до 900—1000°. В качестве исходного материала можно, например, воспользоваться ванадием, полученным из смеси VCl_3 и Na. Взаимодействие между этими исходными продуктами протекает при помещении их нагреваемой смеси в запаянный стальной баллон. Ввиду того что перенос реагирующих веществ к нити накала осуществляется при помощи мало летучего соединения, а именно VJ_2, описываемый метод в применении к получению ванадия не столь благоприятен, как в случае получения металлов 4 группы периодической системы.

Другие методы получения. В токе самого чистого сухого водорода пропускают пары VCl_4 над магниевыми стружками, находящимися в лодочке, изготовленной из MgO, и постепенно нагревают их в течение $2^1/_2$ час. до 700°. Из образовавшейся смеси ванадия, VCl_2 и VCl_3, после охлаждения хлориды основательно вымывают водой и в остатке получают порошкообразный ванадий (с содержанием 99,3% металла), который высушивают в вакууме.

Можно также спрессовать в таблетки смесь из 2 частей VCl_2 и 1 части магния и нагревать эти таблетки в течение 1—$2^1/_2$ часа в токе водорода или аргона в лодочке из MgO, помещенной в кварцевую трубку, до 700°. Полученный таким образом металл содержит до 99,5% ванадия. [A. Morette, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., 200, 1110 (1935)].

Свойства. Ат. вес 50,95. Светлосерый металл, в чистом состоянии ковкий. Т пл. 1700°; *D* 6,0. Нерастворим в соляной и серной кислотах, растворим в азотной и фтористоводородной кислотах. Отличается высоким сродством к кислороду, азоту, углероду и водороду.

Литература. Van Arkel A. E., Reine Metalle, Berlin, 1939; Funk H., Darstellung der Metalle im Laboratorium, Stuttgart, 1938.
I. Marden J. W., Rentschler H. C., Ind. Eng. Chem., 19, 97 (1927); McKechnie R. K., Seybold A. U., J. Electrochem. Soc., 97, 311 (1950).
II. Döring Th., Geiler J., Z. anorg. Chem. 221, 56 (1934).
III. Van Arkel A. E., Metallwirtschaft, 13, 405 (1934).

ДВУХЛОРИСТЫЙ ВАНАДИЙ [ХЛОРИД ВАНАДИЯ (II)]

VCl_2

$$\underset{157,32}{VCl_3} + {}^1/_2\underset{1,01}{H_2} = \underset{121,86}{VCl_2} + \underset{36,47}{HCl}$$

VCl_3 восстанавливают небольшими порциями в фарфоровой лодочке током самого чистого во-

дорода, не содержащего примеси кислорода при температуре около 430°. Этот процесс восстановления можно проводить непосредственно вслед за процессом получения VCl_3 в той же самой трубке. Для восстановления 0,5 *г* VCl_3 требуется затрата приблизительно 1 часа. Повышение температуры сверх 500° или увеличение продолжительности восстановления приводит к частичному образованию металлического ванадия.

Свойства. Светлозеленый продукт в виде листочков, напоминающих слюду; менее гигроскопичен, чем VCl_4 и VCl_3. *D* 3,09.

Литература. Klemm W., Hoschek E., Z. anorg. Chem., 226, 359 (1936); Ephraim F., Ammann E., Helv. chim. Acta, 16, 1273 (1933).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ВАНАДИЙ (ТРИХЛОРИД ВАНАДИЯ)

VCl_3, $VCl_3 \cdot 6H_2O$

VCl_3

I. $$V_2O_3 + 3SOCl_2 = 2VCl_3 + 3SO_2$$
149,90 356,94 314,64 192,21

В трубку для нагревания при высоком давлении диаметром приблизительно 1,5 *см* помещают 2,1 *г* порошкообразной V_2O_3 и 8,5 *мл* чистого $SOCl_2$ и нагревают смесь в течение 24 час. до 200°. Трубку вскрывают при глубоком охлаждении для понижения давления SO_2 дают испариться SO_2 и смывают содержимое трубки избытком $SOCl_2$ при защите от доступа влаги в небольшую колбочку, из которой $SOCl_2$ отгоняют в вакууме. Оставшийся VCl_3 промывают еще несколько раз самым чистым CS_2 для удаления следов S_2Cl_2 и в заключение окончательно высушивают его в вакууме при 80°. Таким образом получают с почти количественным выходом мелкокристаллический темнофиолетовый VCl_3.

II. $$2V_2O_5 + 6S_2Cl_2 = 4VCl_3 + 5SO_2 + 7S$$
363,80 810,30 629,28 320,35 224,49

6—7 *г* V_2O_5 нагревают в течение 6 час. с 20 *мл* чистой S_2Cl_2 при температуре $300 \pm 50°$ в трубке для нагревания при высоком давлении. После проведенного с обычными предосторожностями вскрытия трубки избыток S_2Cl_2 сливают с образовавшегося VCl_3 и последний еще пять раз промывают в трубке каждый раз порциями 10 *мл* совершенно сухого CS_2. После отделения CS_2 производят с предохранением от проникновения влаги из воздуха быструю откачку газов из трубки. Высушенный таким образом VCl_3 легко удалить из трубки. Он, однако, содержит еще S_2Cl_2 и серу. Его нагревают в колбе с пришлифованной шейкой до 150° на масляной бане и одновременно хорошо откачивают из нее газы. Применяемый для этой цели масляный насос должен быть защищен едким натром от действия паров HCl. Таким образом получают рыхлый порошок VCl_3 с превосходным выходом.

III. $$VCl_4 = VCl_3 + {}^1/_2Cl_2$$
192,78 157,32 35,46

В колбе с пришлифованным обратным холодильником кипятят в течение 2 дней VCl_4, пропуская через него тщательно очищенный от примеси кислорода хорошо высушенный ток водорода и вытесняя водородом образующийся в результате термической диссоциации газообразный хлор. После этого, соответственно переключив колбу, отгоняют из смеси еще не вошедший в реакцию VCl_4 и образовавшиеся следы $VOCl_3$ при 200° в токе водорода. При этом опасаться восстановления не приходится.

Другие методы получения

IV. VCl_3 может быть получен также и при взаимодействии VCl_4 с серой после отгонки образовавшейся при этом S_2Cl_2 и нагревания продукта реакции в токе двуокиси углерода до температуры <300°.

V. При наличии металлического ванадия в форме тончайшего порошка его можно обработать согласно уравнению

$$2V + 6JCl = 3J_2 + 2VCl_3$$
101,90 974,22 761,46 314,64

нагревая с избытком JCl в стеклянной колбе с обратным холодильником без доступа влаги из воздуха. Колбу нагревают осторожно свободным пламенем горелки до тех пор, пока начавшаяся энергичная реакция, сопровождающаяся выделением паров иода, не закончится и пока не появятся пары кипящего JCl. Колбе дают охладиться, экстрагируют примеси предварительно высушенным над P_2O_5 перегнанным CCl_4, фильтруют в токе азота через пористый стеклянный фильтр, промывают продукт реакции четыреххлористым углеродом и высушивают его в вакуум-эксикаторе. В случае если ванадий полностью будет использован в реакции, полученный продукт будет очень чистым.

Свойства. Мол. вес 157,3. Фиолетовое, отчетливо кристаллическое вещество. В подкисленной воде растворим. Без доступа воздуха может быть получен из растворов в виде $VCl_3 \cdot 6H_2O$. Растворим в спирте и эфире. *D* 3,0. Кристаллизуется по типу $D0_5$ (тип $FeCl_3$).

Литература. I. Hecht H., Jander G., Schlapmann H., Z. anorg. Chem., 254, 255 (1947); Versuche im Chem. Universitätslaboratorium, Freiburg in Br. 1951.

II. Funk H., Müller C., Z. anorg. Chem., 244, 94 (1940); Versuche im Chem. Universitätslaboratorium, Freiburg in Br. 1951.

III. Meyer J., Backa R., Z. anorg. Chem., 135, 177 (1924); Ephraim F., Ammann E., Helv. chim. Acta, 16, 1273 (1933).

IV. Ruff O., Lickfett H., Ber. dtsch. chem. Ges., 44, 506 (1911); Ephraim F., Ammann E., Helv. chim. Acta 16, 1273 (1933).
V. Gutmann V., Monatsh. Chem., 81, 1155 (1950).

$VCl_3 \cdot 6H_2O$

После электролитического восстановления пятивалентного ванадия до трехвалентного из раствора действием HCl осаждается $VCl_3 \cdot 6H_2O$.

V_2O_5 неоднократно обрабатывают при помешивании и нагревании на водяной бане концентрированной соляной кислотой и небольшим количеством щавелевой кислоты до полного растворения. Синий раствор подвергают электролизу, пользуясь угольным стержнем в качестве анода и платиновой пластинкой в качестве катода. В качестве диафрагмы, разделяющей анодное пространство от катодного, пользуются глиняным стаканом, наполненным соляной кислотой. Электролиз продолжают до тех пор, пока раствор не приобретет чисто зеленую окраску. Этот зеленый раствор при необходимости упаривают. Его охлаждают до температуры от —10 до —20° и насыщают газообразным хлористым водородом. При этом выпадает зеленый $VCl_3 \cdot 6H_2O$, который отсасывают на фильтре из пористого стекла, снова растворяют в небольшом количестве воды и снова осаждают при охлаждении путем пропускания HCl.

Ср. также с методом получения $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, описанным на стр. 549.

Свойства. Мол. вес 265,4. Зеленые гигроскопичные кристаллы.

Литература. Piccini A., Brizzi N., Z. anorg. Chem., 19, 394 (1899); Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7 Aufl., Heidelberg, 1908, Bd. III/2, S. 118.

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ ВАНАДИЙ (ТЕТРАХЛОРИД ВАНАДИЯ)

VCl_4

$$\underset{50,95}{V} \; (+Fe) + \underset{55,85}{2Cl_2} \; (+ {}^3/_2Cl_2) = \underset{192,78}{VCl_4} \; (+FeCl_3) \qquad \begin{matrix} 141,82 & 106,37 & & 162,22 \end{matrix}$$

В качестве исходного материала пользуются феррованадием лучше всего с содержанием 80—90% ванадия. Его измельчают на зерна величиной приблизительно 2 *мм*, однако не до состояния мелкого порошка. В качестве реакционного сосуда пользуются горизонтальной трубкой из тугоплавкого стекла или из фарфора (например, с внутренним диаметром 1,8 *см* и длиной 50 *см*), которая вытянута в более тонкий отогнутый книзу конец. Последний опущен во фракционировочную колбу, тесно примыкает к внутренним стенкам шейки этой колбы и присоединен к этой шейке, например, при помощи изоляционной ленты и пицеина. Приемник отделен от внешней атмосферы посредством счетчика пузырьков, наполненого концентрированной H_2SO_4. Измельченный феррованадий помещают в 1—2 фарфоровых лодочках в переднюю треть реакционной трубки и нагревают в токе сухого хлора. Побочно образующееся $FeCl_3$ оказывается почти полностью на стенках более холодной части широкой трубки. Путем изменения скорости пропускания хлора и температуры нагревания можно регулировать скорость реакции. При слишком энергичной реакции в приемник прорывается значительное количество $FeCl_3$; при слишком медленной реакции реакционная трубка легко закупоривается хлоридом железа. При температуре нагревания до 200° реакция протекает в отношении поведения $FeCl_3$ особенно благоприятно.

Для очистки полученного в приемнике VCl_4 от увлеченного $FeCl_3$ рекомендуется вторично перегнать продукт реакции в медленном токе хлора, несмотря на то, что при этом наступают потери благодаря частично протекающему термическому разложению с образованием труднолетучего VCl_3.

Другой метод получения. VCl_4 можно получить путем проведения реакции диспропорционирования VCl_3 с образованием VCl_2 и VCl_4 при нагревании в фарфоровой трубке в токе азота до 900°. [O. Ruff, H. Lickfett, Ber. dtsch. chem. Ges., 44, 506 (1911)].

Свойства. Темнокрасно-коричневая жидкость, дымит на воздухе; при обычной температуре давление диссоциации, связанное с выделением хлора, достигает значительной величины. Запаянные ампулы, наполненные VCl_4, следует сохранять в темноте; под влиянием возрастающего внутреннего давления иногда они разрываются. Т. пл. —109°; т. кип. 148,5°. D 1,87. При взаимодействии с водой наступает разложение; растворим в концентрированной кислоте, спирте, эфире.

Литература. Mertes A. T., J. Am. Chem. Soc., 35, 671 (1913); Ephraim F., Ammann E., Helv. chim. Acta, 16, 1273 (1933); Simons J. H., Powell M. G., J. Am. Chem. Soc., 67, 75 (1945).

ДВУБРОМИСТЫЙ ВАНАДИЙ (ДИБРОМИД ВАНАДИЯ)

VBr_2

$$\underset{290,70}{VBr_3} + {}^1/_2H_2 = \underset{210,78}{VBr_2} + \underset{80,92}{HBr} \qquad \begin{matrix} 1,01 \end{matrix}$$

По этому методу для получения VBr_2 пользуются лучше всего той же самой трубкой, в

которой был получен VBr_3, применяемый в качестве исходного продукта (см. ниже). В этом случае выбирают реакционную трубку значительно более длинную, чем та, которой можно было бы пользоваться только для получения VBr_3.

Зоны трубки, в которых помещен VBr_3, нагревают одну за другой до темнокрасного каления. Это лучше всего осуществляется с помощью электрической трубчатой печи, производящей нагревание равномернее, чем нагревание голым пламенем горелки, и поэтому позволяющей избегнуть сильных местных перепадов в температурах и скоростях восстановления, а также дающей возможность сократить общую продолжительность процесса восстановления. 2 *г* VBr_3 восстанавливаются в продолжение $1—1^1/_2$ часа.

Свойства. Вещество от светлокоричневого до красноватого цвета, при нагревании светлорозово-красного цвета. Кристаллические агрегаты похожи на войлок или на чешуйки. Отличается более значительной гигроскопичностью, чем VCl_2, однако не столь чувствителен к действию воды, как VBr_3. *D* 4,58. Кристаллизуется по типу *C*6 (тип CdJ_2), при взаимодействии с водой образуется фиолетовый раствор, который выделяет водород и быстро приобретает коричневый цвет.

Литература. Ephraim F., Ammann E., Helv. chim. Acta, **16**, 1273 (1933); Klemm W., Hoschek E., *Z.* anorg. Chem., **226**, 359 (1936).

ТРЕХБРОМИСТЫЙ ВАНАДИЙ (ТРИБРОМИД ВАНАДИЯ)

VBr_3

V	(+ Fe)	+ $^3/_2Br_2$	(+ $^3/_2Br_2$)	= VBr_3	(+ $FeBr_3$)
50,95	55,85	239,75	239,75	290,70	295,61

5 *г* по возможности мелкоистертого в порошок высокопроцентного феррованадия помещают без лодочки в переднюю часть трубки из тугоплавкого стекла длиной 80 *см* и диаметром только 10—12 *мм*. Ток хорошо высушенной двуокиси углерода пропускают сначала через круглодонную колбочку, в которую из капельной воронки медленно приливают по каплям совершенно сухой бром при высоком давлении его пара, достигаемого путем слабого нагревания. Двуокись углерода и пары брома пропускают затем через реакционную трубку, К этой трубке у ее выхода рекомендуется припаивать сосуды для последующего помещения VBr_3, например отрезок трубки, защищенный от действия влаги из воздуха трубкой, содержащей P_2O_5 и предназначенный для отпаивания. Особенно тщательно необходимо следить за тем, чтобы была исключена возможность доступа воздуха и влаги. Затем, как только трубка заполнится смесью CO_2+Br_2, нагревают феррованадий до красного каления. Сначала образуется небольшое количество $VOBr_3$; последний легко и быстро может быть удален прогреванием трубки по всей ее длине для того, чтобы из него не могла образоваться окись ванадия, которую не удалось бы удалить из трубки. Затем протекает реакция образования VBr_3 и $FeBr_3$, продолжающаяся около 4 час. Главная масса $FeBr_3$ остается на месте исходного материала, между тем как VBr_3 возгоняется дальше. Путем повторной дальнейшей возгонки VBr_3 его вполне очищают от присутствия $FeBr_3$. При этом существенное значение имеет поддержание весьма низкой температуры возгонки и указанная выше длина реакционной трубки. В заключение через трубку пропускают ток двуокиси углерода, не содержащей брома.

Свойства. Черное кристаллическое вещество с зеленоватым отблеском; пары окрашены в фиолетовый цвет. Чрезвычайно гигроскопичен. *D* 4,52.

Литература. Meyer J., Backa R., *Z.* anorg. Chem., **135**, 177 (1924); Ephraim F., Ammann E., Helv. chim. Acta, **16**, 1273 (1933); Klemm W., Hoschek E., *Z.* anorg. Chem., **226**, 359 (1936).

ДВУИОДИСТЫЙ ВАНАДИЙ [ИОДИД ВАНАДИЯ (II)]

VJ_2

Получение этого препарата осуществляют синтезом из элементов:

V	+	2J	=	VJ_2
50,95		253,82		304,77

I. По Моретту, из ванадия и иода сначала получают VJ_3 (см. следующий препарат) и последний разлагают с удалением отщепившегося иода путем нагревания в высоком вакууме до 400°. В течение 24 час. наступает практически полное разложение.

II. По Клемму и Гримму, вычисленные соответственно уравнению количества ванадиевых стружек и иода запаивают в короткую кварцевую трубку в вакууме, причем в связи с давлением паров иода трубку следует временно охладить; затем в течение некоторого времени нагревают всю трубку равномерно до температуры от 160 до 170°.

Свойства. Темнофиолетовые, гексагональные листочки. *D* 5,44. Кристаллизуется по типу *C*6 (тип CdJ_2). Водой смачивается плохо; медленно образуется раствор, окрашенный в фиолетовый цвет; нерастворим в абсолютном спирте, бензоле, CCl_4, CS_2. На воздухе частично окисляется, окрашиваясь в бурый цвет.

Литература. Morette A., C. R., 207, 1218 (1938); Klemm W., Grimm L., Z. anorg. Chem., 249, 198 (1942).

ТРЕХИОДИСТЫЙ ВАНАДИЙ [ИОДИД ВАНАДИЯ (III)]

VJ_3

Образование VJ_3 осуществляется при нагревании металлического ванадия с иодом под давлением собственных паров последнего до 300°;

$$\underset{50,95}{V} + \underset{380,73}{3J} = \underset{431,68}{VJ_3}$$

Металлический ванадий (в стружках или в порошке) помещают в запаянную с одной стороны трубку из тугоплавкого стекла или кварца вместе с избытком иода по сравнению с вычисленным в соответствии с приведенным выше уравнением количеством. Затем смесь охлаждают до —80°, создают в трубке высокий вакуум и быстро запаивают трубку. При нагревании запаянной трубки быстро наступает энергичная реакция. Трубку нагревают по всей ее длине в течение некоторого времени до 300° в целях получения однородного продукта, затем отгоняют избыток иода в более холодное место трубки и после быстрого охлаждения вскрывают трубку.

Свойства. Коричнево-черный кристаллический порошок. D 4,2. Весьма гигроскопичен. В воде очень легко растворим с образованием бурого раствора; раствор на воздухе постепенно зеленеет; растворим также в абсолютном спирте; нерастворим в бензоле, четыреххлористом углероде и сероуглероде.

Литература. Morette A., C. R., 207, 1218 (1938).

ОКСИДИХЛОРИД ВАНАДИЯ

$VOCl_2$

$$\underset{346,64}{2VOCl_3} + \underset{65,38}{Zn} = \underset{275,72}{2VOCl_2} + \underset{136,29}{ZnCl_2}$$

$VOCl_3$ нагревают с металлическим цинком в запаянной трубке до 400°; при этом образуются $VOCl_2$, VO_2 и $ZnCl_2$. $VOCl_2$ возгоняется при понижении температуры на тот конец трубки, из которого он может быть выделен без доступа воздуха, например в атмосфере сухого CO_2. Затем его очищают также нагреванием до 130° в токе CO_2 от задержавшегося в нем $VOCl_3$.

Свойства. Мол. вес 137,86. Блестящие таблички травяного цвета. Гигроскопичен. D 2,88.

Водные, подкисленные соляной кислотой растворы $VOCl_2$ можно получить при внесении VCl_4 в воду или при нагревании V_2O_5 с избытком концентрированной соляной кислоты и при отгонке большей части избытка HCl путем упаривания раствора. Протекающее при этом отщепление хлора может быть в значительной степени ускорено при добавлении слабых восстановителей, как, например, спирта или сероводорода.

Литература. Gmelin—Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7 Aufl., Bd. III/2, S. 120, Heidelberg, 1908.

ОКСИТРИХЛОРИД ВАНАДИЯ

$VOCl_3$

I. $$\underset{181,90}{V_2O_5} + \underset{356,94}{3SOCl_2} = \underset{346,64}{2VOCl_3} = \underset{192,21}{3SO_2}$$

20 *г* V_2O_5 нагревают на водяной бане в течение 6—8 час. с 24 *мл* $SOCl_2$ (эквивалентное количество) в колбе с пришлифованным обратным холодильником при особенно тщательной защите от проникновения влаги. Продукт реакции затем отгоняют непосредственно из пришлифованной колбы, заменив обратный холодильник на наклонный холодильник. Таким образом получают, если не было допущено избытка $SOCl_2$, сразу чистый $VOCl_3$.

II. $$\underset{149,90}{V_2O_3} + \underset{212,73}{3Cl_2} = \underset{346,64}{2VOCl_3} + \underset{16,00}{^1/_2O_2}$$

Нагревают до 500—600° таблетки, спрессованные из порошкообразного V_2O_3 или из смеси V_2O_3 с порошком угля, в токе хлора. Красно-бурый продукт реакции, содержащий наряду с $VOCl_3$ еще значительные количества VCl_4 и хлора, многократно перегоняют над металлическим натрием до тех пор, пока он не окрасится в желтый цвет. В связи с опасностью воспламенения этот продукт нельзя отгонять досуха. Следует обращать особое внимание на защиту от доступа влаги из воздуха.

Свойства. Мол. вес 173,32. Светложелтая жидкость. Т. пл. —77°; т. кип. 124,5° (736 *мм* рт. ст.); 127,2° (760 *мм* рт. ст.). Давление пара 4,1 *мм* рт. ст. (—77°), 21 *мм* рт. ст. (0°); 270 *мм* рт. ст. (85°). Очень чувствителен к действию воды, при взаимодействии с которой тотчас же подвергается гидролизу; быстро взаимодействует с влагой воздуха; с натрием вступает в бурное взаимодействие при температуре >180°. Растворим в спирте, эфире, ледяной уксусной кислоте. D^0 1,85. D^{32} 1,81.

Литература. I. Hecht H., Jander G., Schlapmann H., Z. anorg. Chem., 254, 255 (1947). II. Prandtl W., Bleyer B., Z. anorg. Chem., 65, 153 (1909); Vanino L., Handb. d. präp. Chemie, Anorgan. Teil, 3. Aufl., Stuttgart, 1925, S. 674.

Brown F. E., Griffitts F. A. in Booth H. S., Inorganic Syntheses, v. I, New York, London, 1939, p. 106. Morette A., C. R., 202, 1846 (1936).

НИЗШИЕ ОКИСЛЫ ВАНАДИЯ

V_6O_{13}

$$\underset{363,80}{2V_2O_5} + \underset{149,90}{V_2O_3} = \underset{513,70}{V_6O_{13}}$$

Отвешенные в соответствии с уравнением количества V_2O_5 и V_2O_3 перемешивают и нагревают в течение 48 час. до температуры не ниже 600° или лучше до 750—800° в эвакуированной кварцевой запаянной трубке.

Можно также V_2O_5 восстанавливать с поверхности в токе SO_2 при температуре немного выше 700° и вымывать из продукта реакции неизменившийся V_2O_5 концентрированным раствором аммиака.

Свойства. Сине-черный кристаллический порошок. Легко растворим в концентрированной HNO_3; трудно растворим в концентрированном растворе NH_3 и в 2 н. растворе NaOH. Представляет собой самостоятельную фазу, кристаллизующуюся в моноклинной системе.

VO_2

I. Ввиду того что продукт определенного состава непосредственным восстановлением V_2O_5 получить трудно, синтез из V_2O_5 и V_2O_3 по методу, указанному еще Берцелиусом, является наиболее надежным:

$$\underset{181,90}{V_2O_5} + \underset{149,90}{V_2O_3} = \underset{331,80}{4VO_2}$$

Тесную смесь точно отвешенных в соответствии с приведенным уравнением количеств V_2O_5 и V_2O_3 нагревают в запаянных эвакуированных кварцевых трубочках в течение 40—60 час. до 750—800°.

II. $$\underset{181,90}{V_2O_5} + \underset{270,12}{3H_2C_2O_4} = \underset{309,94}{2VOC_2O_4} + \underset{54,06}{3H_2O} + \underset{88,02}{2CO_2}$$

$$\underset{309,94}{2VOC_2O_4} = \underset{165,90}{2VO_2} + \underset{56,02}{2CO} + \underset{88,02}{2CO_2}$$

V_2O_5 сплавляют с избытком кристаллической щавелевой кислоты до образования зеленовато-синей, вполне растворимой в воде массы оксалата ванадила. Последний без доступа воздуха прокаливают до полного разложения с образованием VO_2.

Еще один метод получения. VO_2 можно получить также путем обезвоживания осажденной из растворов $VO_2 \cdot xH_2O$ в вакууме или в атмосфере инертного газа.

Свойства. Сине-черный порошок. Т. пл. 1640°. *D* 4,34. Кристаллизуется по типу *C*4 (тип рутила).

V_2O_3

$$\underset{181,90}{V_2O_5} + \underset{4,04}{2H_2} = \underset{149,90}{V_2O_3} + \underset{36,04}{2H_2O}$$

V_2O_5 восстанавливают в токе самого чистого водорода, сначала в течение 2 час. при 600° (не следует нагревать выше температуры плавления, равной 658°) и затем еще в течение 6 час. при 900—1000°.

Свойство. Матовый черный порошок. Т. пл. 1970°. *D* 4,87. Кристаллизуется по типу корунда.

VO

$$\underset{149,90}{V_2O_3} + \underset{50,95}{V} = \underset{200,85}{3VO}$$

VO и другие низшие фазы окислов ванадия синтезируют из V_2O_3 и из порошка металлического ванадия в вакууме в атмосфере аргона. Другие реагенты могут при этом быть помещены в тигли, изготовленные из Al_2O_3, а последние в свою очередь в эвакуированные кварцевые трубочки. Можно также применить установку, предложенную Эрлихом для получения TiO (см. стр. 560). Реакции должны проводиться при температурах 1200—1600°. Перерыв прокаливания и промежуточное перетирание во время реакции способствуют образованию однородных проб. При 1200—1300° необходимо прокаливать приблизительно в течение 24 час.; при 1600° для прокаливания достаточно одного часа.

Свойства. Серый порошок. Вероятно, только при более высоких температурах действительно устойчив. Кристаллизуется по типу *B*1 (тип NaCl).

Литература. Fendius H., диссертация, Hannover, 1930; Klemm W., Grimm L., Z. anorg. Chem., **226**, 359 (1936); Klemm W., Hoschek E., ibid., **242**, 63 (1939); Klemm W., Grimm L., ibid., **250**, 42 (1942); Klemm W., Pirscher P., Optik, **3**, 75 (1948); Aebi F., Helv. chim. Acta, **31**, 8 (1948); Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl., Heidelberg, 1908, Bd. III/2; Guyard, Bull. soc. chim. France, (2) **25**, 350 (1876).

ВАНАДИЕВЫЙ АНГИДРИД [ОКИСЬ ВАНАДИЯ (V)]

V_2O_5

Самый чистый V_2O_5 получают путем прокаливания NH_4VO_3 при 500—550°. Следы азота, обычно сохраняющиеся еще в этом препарате, могут быть в значительной мере удалены путем 18-часового нагревания при 530—570° в токе влажного кислорода.

Свойства. Мол. вес 181,9. Порошок красного или оранжево-желтого цвета. Т. пл. 658°. *D* 3,36. В незначительной степени растворим в воде (0,07 *г* на 100 *г* воды); в значительной степени растворим в щелочах, кислотах, спирте. Кристаллизуется в ромбической системе.

V_2O_5 НА НОСИТЕЛЯХ (КОНТАКТНЫЕ МАССЫ с V_2O_5)

I. НА АСБЕСТЕ

5 *г* NH_4VO_3 в 100 *мл* кипящей воды восстанавливают действием NH_4HSO_3 и обрабатывают серной кислотой до тех пор, пока жидкость не примет чисто сине-фиолетовую окраску. Затем добавляют 20 *г* асбеста, кипятят его с раствором в течение 10—15 мин., охлаждают до 40—50° и путем добавления концентрированного раствора NH_3 доводят раствор до сильнощелочной реакции. При этом на асбесте выделяется гидроокись трехвалентного ванадия. Ее высушивают и обрабатывают вторично невосстановленным NH_4VO_3. При этом асбест и стенки сосуда окрашиваются в фиолетово-синий цвет. Асбест затем расщепляют на волокна, высушивают и прокаливают при 500—600°; он содержит до 50% V_2O_5.

II. V_2O_5 НА КЕРАМИЧЕСКИХ МАССАХ

Для того чтобы получить однородный слой V_2O_5 на керамических предметах (например, на шамоте), к раствору NH_4VO_3 добавляют от 2 до 3 эквивалентов минеральной кислоты. Полученный темножелтый раствор, содержащий $V_2O_5 \cdot aq$, в коллоидном состоянии кипятят вместе с керамическим предметом (одного нагревания, например на водяной бане, недостаточно) и осаждают на этом предмете желто-красный прочно удерживающийся слой V_2O_5. Сосуды должны применяться стеклянные, но не фарфоровые.

Литература. I. Ефремов Н., Розенберг А., ЖПХ, 4, 129.
II. Ададуров П., Боресков Г., ЖПХ, 6, 732.

КОЛЛОИДНЫЙ V_2O_5

I. ПО БИЛЬЦУ

1 *г* NH_4VO_3 растирают в ступке с небольшим количеством воды и при продолжающемся перемешивания пестиком добавляют к смеси 10 *мл* 2 н. HCl. Образовавшийся красный осадок смывают на фильтр при помощи находящейся над осадком жидкости, дают жидкости стечь и осадок промывают водой. Сначала прозрачный желтый фильтрат через некоторое время начинает стекать в виде красновато-мутной жидкости. После этого осадок смывают при помощи промывалки с фильтра в коническую колбу и добавляют воды до 100 *мл*. Примененные количества при необходимости могут быть увеличены в 200 раз с сохранением количественного соотношения. Через несколько часов наступает полное разделение осадка с образованием прозрачного оранжево-красного золя V_2O_5. Явление двойного лучепреломления под влиянием стержневидной структуры частичек обнаруживается лишь после продолжительного стояния.

Согласно Гэмфри, целесообразно и 0,5 *г* NH_4VO_3 сначала растереть с 2 *мл* азотной кислоты (1 часть по объему концентрированной азотной кислоты + 10 частей по объему воды), а затем добавить 2 *мл* этой же кислоты. Смесь фильтруют и образовавшийся V_2O_5 промывают до тех пор , пока он не начнет проходить через фильтр, затем встряхивают его с 200 *мл* воды и оставляют стоять на 14 суток.

Свойства. Золь вследствие стержневидной формы частиц отличается сильным двойным лучепреломлением и подвергается старению, сопровождающемуся увеличением длины стержней. Часть V_2O_5 всегда образует также молекулярный раствор и именно в количестве, симбатно повышающемся в том же направлении, в каком изменяется общая концентрация. Золь содержит значительное количество электролитов и всегда также соединения четырехвалентного ванадия.

II. По Прандтлю и Гессу, можно получить V_2O_5 при омылении третичного бутилового эфира ортованадиевой кислоты:

$$\underset{572,56}{2(C_4H_9)_3VO_4} + \underset{54,06}{3H_2O} = \underset{181,90}{V_2O_5} + \underset{444,72}{6C_4H_9OH}$$

а) При многочасовом нагревании с V_2O_5 *трет*-бутилового спирта с обратным холодильником получают слабожелтый раствор третичного бутилового эфира ортованадиевой кислоты, содержащего в 100 *г* около 5,3 *г* V_2O_5. Раствор фильтруют и подвергают фракционированной перегонке в вакууме в колбе Аншюца. Сложный эфир в случае необходимости очищают последующей вторичной перегонкой в вакууме. Свойства сложного эфира: т. кип. (15 *мм* рт. ст.) 117°; (32 *мм* рт. ст.) 132°; т. пл. 45—47°.

б) Сложный эфир обрабатывают водой и получают сначала набухший осадок оранжевого цвета, который при кипячении с большим количеством воды образует прозрачный раствор коллоидного V_2O_5. Спирт (т. кип. 82°) при кипячении отгоняют до конца.

Свойства. Не содержащий электролитов в значительной степени монодисперсный золь; не обнаруживает в заметной степени старения.

Другие методы получения. При вливании расплавленного V_2O_5 в воду образуется сравнительно полидисперсный золь, не содержащий электролитов и обнаруживающий лишь слабую способность старения или же вовсе не обнаруживающий такой

способности [E. Müller, Koll. Z., 8, 302 (1911)]. При растворении V_2O_5 в разбавленной H_2O_2 и при кипячении полученного раствора образуется сильно полидисперсный золь, не содержащий электролитов и не обнаруживающий в заметной степени способности старения [W. Ostermann, Jahrb. d. philos. Fak. Göttingen, II, 265 (1921)].

Литература. Общие сведения: Gessner H., Koll.—Beih., 19, 213 (1924).

I. Biltz W., Ber. dtsch. chem. Ges., 37, 1095 (1904); Sauer E., Kolloidchem. Praktikum, Berlin, 1935; Humphry R. H., Proc. phys. Soc. (London), 35, 217 (1923).

II. Prandtl W., Hess L., Z. anorg. Chem., 82, 103 (1913).

МЕТАВАНАДАТ АММОНИЯ

NH_4VO_3

NH_4VO_3 представляет собой распространенный продажный продукт, однако степень его очистки в большинстве случаев не является очень высокой. NH_4VO_3 легко получить из V_2O_5 (ср. метод II), и он при прокаливании легко переходит в V_2O_5; поэтому он имеет вообще весьма важное значение для приготовления и очистки соединений ванадия. Ниже описывается главным образом очистка NH_4VO_3.

I. NH_4VO_3 растворяют до насыщения в кипящей воде, к которой добавлено некоторое количество NH_3. Для 25 *г* требуется около 500 *мл* растворителя, однако лучше применить избыток растворителя, чем слишком долго продолжать кипячение, так как при кипячении в очень сильной степени повышается гидролиз.

В горячий профильтрованный через мелкопористый стеклянный фильтр раствор добавляют при помешивании твердый NH_4Cl в количестве 10% от веса раствора. Затем раствор охлаждают до 0°. При этом выделяется NH_4VO_3, который после стояния в течение некоторого времени при 0° (например, в течение 1 часа) отсасывают и промывают небольшим количеством охлажденного до 0° раствора аммиака, и, наконец, небольшим количеством охлажденной до 0° чистой воды.

Эту кристаллизацию в данном случае необходимо повторить несколько раз. Щелочные металлы и образовавшиеся в результате незначительного гидролиза следы $V_2O_5 \cdot xH_2O$ удалить окончательно чрезвычайно трудно.

II. При желании обойтись меньшими объемами жидкости V_2O_5 растворяют в Na_2CO_3 в виде $NaVO_3$ и осаждение NH_4VO_3 из этого раствора производят действием NH_4Cl.

25 *г* V_2O_5 добавляют малыми частями при помешивании к кипящему раствору 17,5 *г* Na_2CO_3 (безводного) в 125 *мл* воды. После окончания выделения CO_2 зеленую окраску раствора, получающуюся в результате частичного восстановления ванадия, обесцвечивают точно необходимым количеством насыщенного рествора $KMnO_4$. Нерастворившиеся V_2O_5 и MnO_2 тщательно отфильтровывают через нуч с мелкопористым стеклянным фильтром до тех пор, пока раствор не начнет проходить совершенно прозрачным. Остаток промывают водой до тех пор, пока он уже не будет давать реакцию на ванадий с H_2O_2. Нагретый до 60° фильтрат, который составляет 125—150 *мл*, сразу вливают в горячий раствор 75 *г* NH_4Cl в 125 *мл* воды. Выделение NH_4VO_3 начинается тотчас же и заканчивается через несколько часов. Часть соли довольно прочно удерживается на стеклянных стенках; ее отсасывают и промывают небольшими порциями воды до тех пор, пока промывные воды не будут стекать без примеси ионов хлора. После этого продукт реакции высушивают на воздухе при температуре $<40°$. Выход составляет около 80%; продукт состоит из почти чисто белой, однако не вполне очищенной от присутствия натрия соли с содержанием около 0,3% NaCl.

При аналогичных условиях NH_4VO_3 может также быть подвергнут перекристаллизации. Так, например, 25 *г* NH_4VO_3 растворяют в растворе, содержащем 16 *г* Na_2CO_3 и 125 *мл* воды, при незначительном нагревании до 30—40°. После тщательного фильтрования тотчас же осаждают NH_4VO_3 действием NH_4Cl, как было указано выше.

Свойства. Белая кристаллическая соль, часто окрашенная минимальными следами V_2O_5 в желтоватый цвет. Растворимость равна 0,52 *г* (15°); 1,0 *г* (32°), 1,6 *г* (50°) на 100 *г* воды; выделяет NH_3 при температуре $>50°$. *D* 2,33. При нагревании сухой соли легко переходит в V_2O_5.

Литература. I. Vanino L., Handb. d. präp. Chem., anorgan. Teil, 3. Aufl., Stuttgart, 1925, S. 672; Lachartre M., Bull. soc. chim. France, (4) 35, 321 (1924).

II. Baker R. H., Zimmermann H., Maxson R. N. in Audrieth L. F., Inorganic Syntheses, v. III, New York—Toronto—London, 1950, p. 117; опытные данные и частные сообщения из различных лабораторий.

СУЛЬФИДЫ ВАНАДИЯ

VS

I. Самые чистые препараты VS можно получить, проводя синтез согласно уравнению

$$\underset{198,10}{V_2S_3} + \underset{50,95}{V} = 3\underset{249,05}{VS} \quad \text{или} \quad \underset{50,95}{V} + \underset{32,07}{S} = \underset{83,02}{VS}$$

При этом смесь возможно более тонко измельченных компонентов заплавляют в трубчатых тиглях, сделанных из спекшегося глино-

зема, в кварцевые трубки. Непосредственное соприкосновение металлического V с кварцем не должно быть никоим образом допущено. Температуру повышают сначала медленно и, наконец, нагревают в течение 2 дней до 1000°.

II. $V_2S_3 = 2VS + S$
198,10 166,04 32,07

Термическое разложение V_2S_3, при 1000° в токе водорода в течение 20 час. приводит к получению препарата, соответствующего формуле $VS_{1,02}$.

III. По Герасимову и Чунихиной, для получения VS сплавляют при 400° в атмосфере CO_2 3 вес. части V_2O_5 с 1 вес. частью серы.

IV. VS, повидимому, можно получить также и путем продолжительного прокаливания V_2O_5 в токе H_2S.

Свойства. VS состоит из α-фазы системы V—S с составом, соответствующим формулам от $VS_{1,00}$ до $VS_{1,16}$. *D* 4,51 [*D* 4,89 (рентгенографически)]. Кристаллизуется по типу *B8* с незаполненными узлами решетки (тип NiAs).

V_2S_3

I. $V_2O_3 + 3H_2S = V_2S_3 + 3H_2O$
149,90 102,27 198,10 54,06

Около 0,5 *г* V_2O_3 распределяют равномерным тонким слоем в фарфоровой лодочке, нагреваемой в подходящей трубке в течение 10 час. в умеренно быстром токе H_2S до 750°. H_2S предварительно высушивают над силикагелем. По окончании нагревания и по охлаждении в токе сероводорода V_2S_3 удаляют из лодочки. Существенное значение для допустимой продолжительности опыта имеет равномерная и небольшая толщина слоя. Так, например, 2—3 *г* V_2O_3 требуют при таких же условиях опыта затраты 2 суток для полного переведения их в сульфид. Путем повышения температуры до 850° реакция может быть проведена в течение немногих часов, однако конечный продукт будет в этом случае содержать несколько меньшее количество серы по сравнению с тем количеством, которое соответствует формуле V_2S_3 ($VS_{1,47}$).

II. Можно также исходить из V_2O_5 и проводить реакцию при нагревании ванадиевого ангидрида до 700° в токе CS_2.

Свойства. V_2S_3 следует лучше обозначать как β-фазу системы V—S. Эта фаза имеет гомогенное строение при составах, соответствующих формулам между $VS_{1,17}$ и $VS_{1,53}$. Темносерый порошок. Очень устойчив по отношению к действию разбавленных кислот; в отличие от VS_4 нерастворим в разбавленных растворах NaOH. *D* 3,7.

VS_4

Смесь V_2S_3 с избытком серы, соответствующая приблизительно по составу формуле VS_{20}, нагревают в запаянной трубке в течение 15 час. при 400° и затем медленно в течение 12 час. при температуре 90°, чтобы превратить избыток серы в растворимую α-форму. Продукт реакции затем экстрагируют до конца в аппарате Сокслета сероуглеродом. Остается в твердом виде VS_4.

Свойства. Мол. вес 179,19. Черный порошок; состав: иногда не соответствует точно формуле VS_4; выше 500° неустойчив; распадается на V_2S_3 и S.

По отношению к разбавленным кислотам очень устойчив; в теплом растворе NaOH легко и полностью растворяется с образованием раствора красного цвета. *D* ($VS_{3,65}$) 2,8.

Литература. (Все сульфиды): Biltz W., Köcher A., Z. anorg. Chem., **241**, 324 (1939); Hoschek E., Klemm W., ibid., **242**, 49 (1939); Klemm W., Hoschek E., ibid., **226**, 362 (1936); Герасимов Я. И., Чунихина И. К., ЖОХ, **9**, 481.

СЕЛЕНИДЫ ВАНАДИЯ

I. $V_2O_3 + 3H_2 + 3Se = V_2Se_3 + 3H_2O$
149,90 6,06 236,88 338,78 54,06

Около 0,5 *г* V_2O_3, которая при ее образовании была предварительно нагрета только до 500—600° (для получения запаса активного препарата, весьма быстро вступающего в реакцию) помещают в небольшой фарфоровой лодочке в кварцевую трубку. Перед лодочкой, наполненной V_2O_3, помещают лодочку большей величины, наполненную селеном, и пропускают через трубку ток самого чистого водорода. То место трубки, где находится V_2O_3, нагревают небольшой электрической трубчатой печью до 600° и постепенно повышают эту температуру до 900°; одновременно доводят селен до испарения путем нагревания того места трубки, в котором он находится, пламенем горелки. Позади печи находится охлаждаемая при помощи змеевика зона кварцевой трубки, в которой основная масса селена снова конденсируется в твердое состояние, после того как селен был пропущен над препаратом. Трубку охлаждают, растирают вещество в порошок и повторяют процесс селенирования еще два раза.

Состав полученного таким образом препарата колеблется в значительных пределах; при 800° конечный продукт соответствует приблизительно формуле $VSe_{1,9}$; при 1000°—приблизительно формуле $VSe_{1,4}$.

II. При нагревании таких продуктов с соответствующим избытком селена в коротких кварцевых трубках для запаивания до температуры, в зависимости от содержания селена, от 600 до 800° получают препараты с более значительным содержанием селена.

III. Путем термического разложения первоначальных продуктов при нагревании в высоком вакууме в течение нескольких суток до 1000—1100° можно получить селенид, соответствующий формуле $VSe_{1,0}$.

Свойства. В системе V—Se существуют 3 устойчивые фазы, обозначаемые в качестве α-β- и γ-фаз предпочтительнее, чем формулами VSe, V_2Se_3, VSe_2, так как они в широких пределах очень однородны.

α-фаза (VSe) от $VSe_{1,0}$ до $VSe_{1,25}$. Матово-серый порошок. *D* 5,94. Кристаллизуется по типу *B*8 (тип NiAs) (с частично незаполненными узлами решетки).

β-фаза (V_2Se_3) от $VSe_{1,25}$ до $VSe_{1,60}$. Серый порошок с металлическим блеском. *D* 5,87.

γ-фаза (VSe_2) от $VSe_{1,62}$ до $VSe_{1,97}$. Серые с металлическим блеском кристаллические листочки. *D* 5,79. Кристаллизуется по типу *C*6 (тип CdJ_2).

Литература. Hoschek E., Klemm W., Z. anorg. Chem., 242, 49 (1939).

СЕРНОКИСЛЫЙ ЗАКИСНЫЙ ВАНАДИЙ [СУЛЬФАТ ВАНАДИЯ (II)]

$VSO_4 \cdot 6H_2O$

$VOSO_4$ восстанавливают электролитически и из полученного раствора соединения двухвалентного ванадия осаждают спиртом твердый $VSO_4 \cdot 6H_2O$.

$$\underset{217,08}{VOSO_4 \cdot 3H_2O} \longrightarrow \underset{255,14}{VSO_4 \cdot 6H_2O}$$

а) ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ

В качестве сосуда для проведения электролиза служит стеклянный цилиндр диаметром 5 *см* и высотой 10 *см*, например небольшой стеклянный автоклав из иенского стекла, закрытый резиновой пробкой с пятью отверстиями. Через эти отверстия проходят стержень катода, термометр, диафрагма, подводящая и отводная трубки для пропускания азота. В качестве газоотводной трубки может быть применена бродильная трубочка, обеспечивающая изоляцию раствора от внешнего воздуха и, кроме того, по возможности вытянутая во внешнюю сторону в капилляр.

Катод изготовляют из свинцовой пластинки ($3 \times 25 \times 80$ *мм*) путем сгибания этой пластинки до получения цилиндра, который окружает диафрагму. Затем в свинцовой пластинке просверливают близко к одному концу отверстие и прикрепляют несколькими ударами молотка к нему свинцовый стержень, проводящий ток. Анодом также служит свинцовый стержень, который можно легко изготовить, наливая расплавленный свинец в нагреваемую пламенем горелки стеклянную трубочку и затем после охлаждения разбивая эту трубочку. Перед началом электровосстановления катод подготавливают по Тафелю. Для этого катод включают на место анода в 2н. H_2SO_4 до тех пор, пока на нем не образуется равномерный бурый налет PbO_2. В качестве диафрагмы пригодна стеклянная трубка длиной приблизительно 16 *см* и внутренним диаметром 2 *см* с вплавленным в ее нижнее отверстие стеклянным пористым фильтром (№ 4).

Путем растворения 66 *г* $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (получение см. стр. 592) в воде, добавления к раствору 8,5 *мл* (=15) *г* концентрированной H_2SO_4 и добавления воды до 150 *мл* получают 2 *M* раствор $VOSO_4$, который является 2н. по отношению к H_2SO_4.

Диафрагму наполняют 6н. H_2SO_4 до уровня раствора $VOSO_4$ в катодном пространстве; при этом целесообразно по возможности вливать оба раствора одновременно. Электролиз начинают при токе 0,3 *а* и при напряжении около 5 *в*: охлаждения не требуется, температура не поднимается выше 30°. В том случае, если ток в течение первых часов превышает 0,3 *а*, его следует снова понизить до указанного значения. В средней по времени фазе восстановления ток понижается до 0,2 *а*, в то время как напряжение повышается. Однако при этом не следует повышать ток до 0,3 *а*. Темносиняя окраска раствора $VOSO_4$ во время восстановления переходит сначала в сине-зеленую, после чего раствор становится темным и непрозрачным. Конечная фаза восстановления может быть замечена по новому повышению тока и понижению напряжения. Восстановление можно считать оконченным, когда цвет раствора станет красно-фиолетовым. Продолжительность восстановления 55—60 час. Во время электролиза через католит пропускают медленный ток азота, не содержащего кислорода или двуокиси углерода.

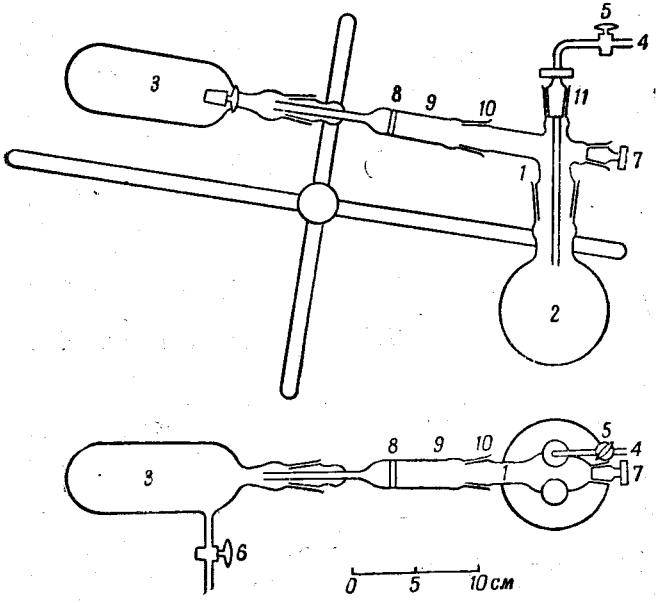
При желании можно продолжать электролиз в течение многих месяцев при токе 0,01—0,02 *а* и напряжении 3 *в*, так что всегда будет наготове раствор восстановленного до конца VSO_4. Необходимое количество извлекают, вынимая газоотводную трубку из резиновой пробки и вводя вместо нее пипетку. При этом установить окисление практически не удается, если взятый пипеткой раствор VSO_4 тотчас же снова выливают в атмосфере защитного газа.

Поддерживание низкой величины тока необходимо для получения относительно концентрированного раствора VSO_4 по возможности с незначительным содержанием H_2SO_4, т. е.

такого раствора, который может быть применен для описываемого ниже метода осаждения VSO_4 спиртом.

б) ОСАЖДЕНИЕ АБСОЛЮТНЫМ СПИРТОМ

Для выделения кристаллического VSO_4 применяют стеклянный прибор, изображенный на рис. 262. Основной его частью является коленчатая трубка *1*, согнутая под углом около



Р и с. 262. Получение сернокислого закисного ванадия.
1—коленчатая трубка; *2*—круглодонная колба; *3*—приемник; *4*—подводящая трубка; *5*, *6*—краны; *7*—нормальный шлиф; *8*—пористый стеклянный фильтр; *9*—трубка с пористым фильтром; *10*—шлиф; *11*—пришлифованная шейка.

100°. Концы этой трубки присоединены с помощью нормальных шлифов к более широким частям. Шлифы слегка смазывают смазкой для кранов. Весь прибор с помощью двух обыкновенных штативных зажимов (на рисунке они не изображены), из которых первый охватывает шейку круглодонной колбы *2*, а другой—приемник *3*, прикреплен к кресту Шленка, который может поворачиваться вокруг оси (перпендикулярной к плоскости чертежа) и оказывает при поворотах лишь умеренное сопротивление.

Подводящая газ трубка *4* присоединена с помощью толстостенной резиновой трубки к двухходовому крану *5*, который в зависимости от положения соединяет прибор либо с вакуумом, достигаемым масляным насосом, либо с источником очищенного и высушенного действием P_2O_5 азота. Азот лучше всего очищать по Мейеру и Ронге (см. стр. 232). Его давление доводят путем предварительного включения ртутного или водяного клапана (2 *м* водяного столба) приблизительно до $^1/_5$ технической атмосферы. Между очистителем азота и агрегатом для высушивания действием P_2O_5 включена еще двухлитровая колба в качестве резервуара для азота.

Путем попеременного многократного спуска и выпуска азота из прибора полностью удаляют воздух. После этого отбирают пипеткой 20 *мл* 2 *М* раствора VSO_4 из сосуда для электролиза, удаляют пробку нормального шлифа *7*, тотчас же вводят через отверстие шлифа *7* пипетку почти до дна колбы *2* и дают раствору вытечь, так что введение раствора при открытом кране *5* будет происходить при противоположном токе азота.

Равным образом в круглодонную колбу *2* наливают 40 *мл* абсолютного спирта, из которого предварительно был удален воздух путем кипячения и пропускания через него чистого сухого азота. Затем шлиф *7* тотчас же закрывают и весь прибор сильно встряхивают в течение 5 мин. путем поворачивания в одну и другую стороны крестовины штатива. При этом уже через несколько секунд начинает выделяться зернистый твердый продукт реакции $VSO_4 \cdot 6H_2O$. После этого кран *6* соединяют обыкновенной резиновой трубкой с промывной склянкой, служащей после введения в нее небольшого количества воды только в качестве счетчика пузырьков и в качестве жидкостного затвора. При открытых кранах *5* и *6* бледно-фиолетовый маточный раствор декантируют путем осторожного поворачивания креста, затем промывают выделившуюся в колбе *2* соль при сильном встряхивании еще имеющейся жидкости и перед каждым новым прибавлением декантируют использованную промывную жидкость. Введение промывной жидкости осуществляется, как это было уже выше описано для раствора VSO_4, при помощи пипетки через шлиф *7* при обратном токе азота. Последовательность введения промывных жидкостей два раза по 25 *мл* абсолютного спирта, очищенного от присутствия воздуха, затем 25 *мл* того же спирта с примесью 10 *мл* абсолютного эфира, 10 *мл* спирта с примесью 25 *мл* эфира, 5 *мл* спирта с примесью 15 *мл* эфира и, наконец, 3 *мл* спирта с примесью 25 *мл* эфира. В заключение соль смывают 25 *мл* абсолютного эфира на пористый стеклянный фильтр *8* и еще раз промывают 25 *мл* абсолютного эфира. После удаления оставшегося эфира путем дальнейшего пропускания азота (в течение около 1 часа) приемник *3* заменяют на

наполненный азотом сосуд для высушивания, изображенный на рис. 263, причем одновременно через кран *2* (рис. 263) пропускают азот. Этот сосуд *1* на $^1/_3$ наполнен высушивающей смесью из P_2O_5 с пемзой и освобожден от присутствия кислорода путем многократного попеременного удаления из сосуда газа и наполнения его азотом. После этого сосуд для высушивания с трубкой *9*, в которой имеется пористый

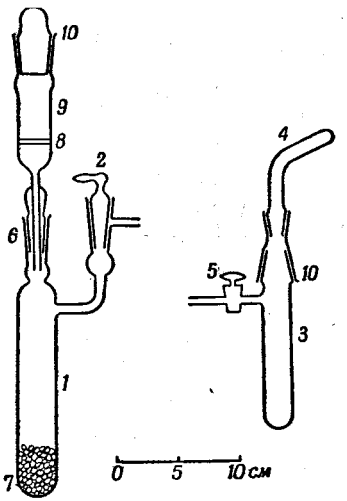


Рис. 263. Трубка для высушивания сернокислого закисного ванадия и сосуд для его хранения.

1—сосуд для высушивания; *2*—кран; *3*—сосуд для хранения препарата; *4*—коленчатая трубка; *5*—кран сосуда для хранения препарата; *6*—шлиф; *7*—фосфорный ангидрид; *8—10*—обозначения, как на рис. 262.

стеклянный фильтр, отделяют у шлифа *10* от коленчатой трубки *1* (см. рис. 262), тотчас же закрывают трубку *9* пришлифованной пробкой и весь прибор при помощи крана *2* присоединяют, повернув его в направлении к эвакуирующему масляному насосу. После удаления газа кран *2* закрывают и высушивающий агрегат оставляют стоять в течение около 5 суток при комнатной температуре. Высушивание может быть осуществлено и без применения смеси P_2O_5 с пемзой путем погружения эвакуированного сосуда для высушивания в жидкий воздух. Для защиты полученной таким образом светлокрасно-фиолетовой соли от действия воздушного кислорода и для изъятия в любой момент требуемых количеств этой соли в целях дальнейшего ее использования ее переносят в сосуд *3*, изображенный на рис. 263. Для этой цели из сосуда предварительно откачивают воздух и затем его наполняют азотом. Равным образом и в сосуд для высушивания также впускают через кран *2* азот, после чего вынимают пришлифованную пробку *10* и вместо нее присоединяют сосуд для хранения препарата с пришлифованным концом; с этого конца непосредственно перед тем снимают двойную пришлифованную гильзу с коленчатой трубкой *4*. Через кран *5*, имеющийся у сосуда для хранения препарата, одновременно пропускают азот, так же как и через кран *2*. После этого путем поворачивания прибора вещество из трубки *9* со стеклянным пористым фильтром пересыпают в сосуд для хранения *3* и, отделив последний от трубки с пористым стеклянным фильтром, затем закрывают этот сосуд пришлифованным колпачком, состоящим из двойной пришлифованной гильзы с присоединенной к ней коленчатой трубочкой. Для удаления захваченного кислорода снова тотчас же производят откачку газа, наполняют прибор азотом и повторяют обе эти операции еще раз. Таким путем получают 10,0—10,5 *г* $VSO_4 \cdot 6H_2O$, т. е. выход 90% из расчета на взятые в реакцию 20 *мл* 2 *М* раствора VSO_4.

Кратковременное взаимодействие с воздухом не оказывает влияния на устойчивость препарата при обеспечении полного удаления всех остатков кислорода путем повторного наполнения прибора азотом. Препарат в течение многих месяцев оказывается устойчивым даже при частом изъятии из запаса отдельных количеств вещества.

Для того чтобы отобрать вещество из сосуда, намеченное количество пересыпают путем наклонения сосуда в коленчатую трубку *4* (рис. 263) и затем, пропуская через кран *5* азот, быстро заменяют наполненную веществом коленчатую трубку *4* на такую же другую, но пустую трубку. В то время как из сосуда для хранения препарата, который оказывается таким образом снова закрытым, еще два раза производят попеременно удаление газа и наполнение его азотом, отнятую от сосуда открытую коленчатую трубочку, предварительно тарированную, быстро взвешивают вместе с находящимся в ней $VSO_4 \cdot 6H_2O$ на весах, после чего вставляют ее пришлифованный конец в пришлифованную шейку *11* прибора, наполненного азотом (рис. 262). Путем соответствующего повертывания креста соль высыпают из коленчатой трубочки *4* (рис. 263) в круглодонную колбу *2* (рис. 262), после чего из прибора, изображенного на рис. 262, снова откачивают через кран *5* (рис. 262) воздух и заполняют прибор азотом. После этого можно

снова растворить $VSO_4 \cdot 6H_4O$ путем прибавления пипеткой воды, очищенной от кислорода в токе азота, идущем в обратном направлении, и получить таким образом не содержащий H_2SO_4 раствор VSO_4, из которого в том же приборе можно получить при надежной защите раствора от проникновения в него воздуха и другие соединения двухвалентного ванадия.

Свойства. Светлокрасно-фиолетовый зернистый кристаллический порошок, приобретающий даже на сухом воздухе коричневую окраску в результате окисления. Он легко растворим в не содержащей воздуха воде с образованием раствора красно-фиолетового цвета. В других условиях может образоваться также и гептагидрат $VSO_4 \cdot 7H_2O$.

Литература. Dehnert J., диссертация, Jena, 1952; Malatesta L., Gazz. chim. Ital., **71**, 615 (1941); Meyer J., Aulich M., Z. anorg. Chem., **194**, 278 (1930); Piccini A., Marino L., ibid., 50, 49 (1906).

ДИСУЛЬФАТОВАНАДИЕВАЯ (III) КИСЛОТА $HV(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

10 *г* V_2O_5 смешивают с 36 *г* концентрированной H_2SO_4, получая при этом кашеобразную массу, которую нагревают в течение некоторого времени на водяной бане. Смесь оставляют стоять до следующего дня, затем к ней прибавляют 80 *мл* воды и восстанавливают ванадий на водяной бане путем пропускания SO_2. Восстановление с образованием $VOSO_4$ заканчивается в течение нескольких минут. Избыток SO_2 удаляют кипячением и препарат восстанавливают электролитическим путем по методу получения сульфата аммония-ванадия (III), описанному ниже, до трехвалентного состояния.

Полученный зеленый раствор фильтруют через мелкопористый стеклянный фильтр и ставят в вакуум-эксикатор над H_2SO_4. Через несколько дней выделяется зеленый кристаллический порошок, который перемешивают с большим количеством спирта, отсасывают и хорошо промывают спиртом. Высушивание производят над H_2SO_4 в эксикаторе, наполненном двуокисью углерода.

Свойства. Мол. вес 316,14. Зеленый кристаллический порошок; на воздухе устойчив при хранении в закрытой склянке в течение долгого времени.

Другие соединения. При введении в реакцию 12 *г* NH_4VO_3 вместо указанных в приведенной методике 10 *г* V_2O_5 получают $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

При добавлении 150 *г* H_2SO_4 (вместо 36 *г*) получают гексагидрат $HV(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, а при взаимодействии с NH_4VO_3 и тем же самым количеством серной кислоты — соль $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Другие методы получения. Соединения этого типа можно получить также и при применении гидразина в качестве восстановителя в среде ледяной уксусной кислоты. При этом в качестве промежуточного продукта образуется $V(C_2H_3O_2)_3$. Таким образом могут быть получены также и гидраты $V_2(SO_4)_3$, например $V_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

При применении концентрированной H_2SO_4 или при термическом обезвоживании удается получить и безводные соединения $HV(SO_4)_2$ и $V_2(SO_4)_3$ (см. работу Мейера и Марковича).

Литература. Meyer J., Markowicz E., Z. anorg. Chem., **157**, 211 (1926); Brierley J. T., J. Chem. Soc. (London), **49**, 823 (1886); Stähler A., Wirthwein H., Ber. dtsch. chem. Ges., **38**, 3970 (1905); Dehnert J., частное сообщение, **1951**.

СУЛЬФАТ АММОНИЯ-ВАНАДИЯ (III), СУЛЬФАТ КАЛИЯ-ВАНАДИЯ (III)

$NH_4V(SO_4)_2$, $KV(SO_4)_2$

$NH_4V(SO_4)_2$

12 *г* NH_4VO_3 перемешивают с небольшим количеством воды, получая при этом кашеобразную массу, которую медленно добавляют к 300 *мл* 2н. H_2SO_4. К образовавшемуся чисто желтому раствору добавляют 200 *мл* насыщенного раствора SO_2 и 40 *г* $(NH_4)_2SO_4$. Полученный синий раствор упаривают на водяной бане, а под конец — на голом пламени горелки до выделения синей соли. Затем к этой соли добавляют 30—50 *мл* концентрированной H_2SO_4 и последнюю выпаривают в течение некоторого времени. Смеси дают охладиться в течение ночи, растворяют ее в воде, отфильтровывают остаток на нуче и тщательно перетирают его с водой, затем еще раз кипятят с водой, хорошо промывают и высушивают в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4. Выход 4,7 *г* $NH_4V(SO_4)_2$.

$KV(SO_4)_2$

Аналогичным путем получают и калиевую соль, выпаривая 200 *мл* 2н. H_2SO_4, 10 *г* сульфата ванадила, 21,1 *г* K_2SO_4 и 10 *мл* сернистой кислоты на водяной бане и после этого, добавив 10 *мл* концентрированной H_2SO_4 и нагрев в течение нескольких часов до выделения паров H_2SO_4. После охлаждения продукт реакции кипятят в течение короткого времени с 400 *мл* воды. Зеленый продукт реакции промывают водой, отсасывают и высушивают в вакууме над H_2SO_4.

Свойства. Зеленый кристаллический порошок. Нерастворим в воде и в кислотах; разлагается щелочами.

Литература. Sievers A., Müller E. L., Z. anorg. Chem., **173**, 313 (1928); Rosenheim A., Mong H. Y., ibid., **148**, 25 (1925); Auger V., C. R., **173**, 306 (1921).

$NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (квасцы)

25 *г* NH_4VO_3 перемешивают с 180 *мл* воды и с *a г* концентрированной H_2SO_4 (см. ниже). В смесь пропускают при нагревании SO_2 до тех пор, пока не получится прозрачный темно-синий раствор $VOSO_4$. Его освобождают от избытка SO_2 путем кипячения, упаривают раствор до 120 *мл* и фильтруют. В платиновую чашку диаметром 12 *см* и высотой 6 *см* ставят пористый глиняный цилиндр диаметром 5 *см* и высотой 10 *см*, служащий диафрагмой, наливают во внешнее пространство раствор соли ванадия, а во внутреннее пространство 25 *мл* 10%-ной H_2SO_4; во внутреннее пространство помещают платиновую спираль в качестве анода; проводят электролиз в течение 45—50 мин. при напряжении 3—4 *в* и токе 6—7 *а* до тех пор, пока раствор не станет чисто зеленым. Конечная точка восстановления может быть точно установлена путем сравнения цвета раствора с имеющимся в наличии раствором соли трехвалентного ванадия или также путем проведения контрольного титрования раствором $KMnO_4$. Восстановленный раствор оставляют стоять в закрытом сосуде до тех пор, пока через 2—3 суток не выкристаллизуются квасцы в виде хорошо образованных кристаллов с выходом в 30—50%.

Примененным в начале синтеза количеством H_2SO_4 *a* определяется, получатся ли квасцы в виде красных или синих кристаллов. При $a=20$ *г* получают чисто красные кристаллы, а при $a=40$ *г*—чисто синие кристаллы.

Свойства. Красные или синие кристаллы; на воздухе наблюдается медленное выветривание, сопровождающееся выделением воды и окислением. D 1,687. При 40—50° квасцы плавятся в кристаллизационной воде с образованием зеленой массы; растворимость (20°) 40 *г* на 100 *г* воды.

КАЛИЕВЫЕ, РУБИДИЕВЫЕ И ЦЕЗИЕВЫЕ КВАСЦЫ ВАНАДИЯ (III)

Эти квасцы получают по методу, аналогичному методу получения аммонийных квасцов. При этом исходят из V_2O_5, который превращают действием H_2SO_4 и SO_2 в раствор $VOSO_4$. Можно также воспользоваться сразу препаратом $VOSO_4$. К нему добавляют вычисленные количества K_2SO_4, Rb_2SO_4 или Cs_2SO_4 и подвергают раствор электролитическому восстановлению. Квасцы выделяются в указанной последовательности солей легче и полнее из их зеленых растворов, так как их растворимость в значительной степени понижается по направлению к цезиевому соединению.

Литература. Meyer J., Markowicz E., Z. anorg. Chem., **157**, 211 (1926); Bültemann A., Z. Elektrochem., **10**, 141 (1904); Piccini A., Z. anorg. Chem., **11**, 106 (1896); **13**, 441 (1897).

ОКСИСУЛЬФАТ ВАНАДИЯ (IV) [СУЛЬФАТ ВАНАДИЛА] $VOSO_4$

$VOSO_4 \cdot 3H_2O$

V_2O_5 восстанавливают в растворе, содержащем чистую H_2SO_4. В качестве восстановителя сернистый газ имеет преимущество по сравнению со щавелевой кислотой или спиртом, так как избыток SO_2 может быть легко удален:

$$\underset{181,90}{V_2O_5} + \underset{98,09}{H_2SO_4} + \underset{21,9\ л}{SO_2} + \underset{90,10}{5H_2O} = \underset{434,16}{2VOSO_4 \cdot 3H_2O}$$

190 *г* ванадиевого ангидрида, который не следует прокаливать до высокой температуры, размешивают со 110 *мл* концентрированной H_2SO_4 и 50 *мл* воды до получения густой кашеобразной массы. При этом наблюдается сильное разогревание. На следующий день пропускают после добавления 100 *мл* воды и при одновременном подогревании на водяной бане такое количество SO_2, чтобы почти весь V_2O_5 перешел в раствор. Профильтрованный темно-синий раствор упаривают на слабокипящей водяной бане до тех пор, пока не образуется густая кашеобразная масса из кристаллов, которую отфильтровывают на нуче и промывают 96%-ным спиртом, очищая ее таким образом от присутствия кислоты. Упоминаемое в литературе нежелательное образование густого синего сиропа или твердой кристаллической лепешки, повидимому, объясняется присутствием примесей или другими условиями реакции и не наблюдается при применении V_2O_5, полученного из трижды перекристаллизованного NH_4VO_3 и при применении SO_2 в качестве восстановителя, а также при соблюдении прочих указаний в приведенной выше методике.

Полученный ярко-светлосиний кристаллический порошок высушивают над P_2O_5 в вакуум-эксикаторе. Выход 235 *г* $VOSO_4 \cdot 3H_2O$. Из маточного раствора можно получить путем дальнейшего упаривания добавочное количество сульфата ванадила несколько худшего качества.

Свойства. Небесно-голубой кристаллический порошок. В воде растворим хорошо, в спирте трудно. Гигроскопичен; в закрытой склянке в отсутствие кислорода устойчив в течение любого времени.

Литература. Vanino L., Handb. d. präp. Chemie, Anorg. Teil, 3. Aufl., Stuttgart, 1925, S. 677. Dehnert J., диссертация, Jena, 1952, а также частные сообщения.

$VOSO_4$, БЕЗВОДНЫЙ

$$\underset{181,90}{V_2O_5} + \underset{197,18}{2H_2SO_4} = \underset{326,04}{2VOSO_4} + \underset{36,04}{2H_2O} + \underset{16,00}{\tfrac{1}{2}O_2}$$

100 *мл* концентрированной H_2SO_4 (для анализа) нагревают до кипения с 3 *г* V_2O_5 в круглодонной длинногорлой колбе в течение нескольких часов. Остывший и охлажденный льдом продукт вливают в 500—700 *мл* воды.

После этого остаток хорошо отсасывают и промывают большим количеством воды. Продукт еще не является однородным (желто-бурые частицы наряду с зелеными); поэтому его еще раз подвергают такой же обработке и после отсасывания высушивают спиртом и эфиром или в эксикаторе над серной кислотой.

Свойства. Зеленый, рыхлый, зернистый мелкокристаллический порошок; в воде практически нерастворим.

Литература. Sieverts A., Müller E. L., Z. anorg. Chem., **173**, 313 (1928); Auger V., C. R., **173**, 306 (1921).

НИТРИДЫ ВАНАДИЯ

VN

I.
$$\underset{116,99}{NH_4VO_3} + \underset{17,03}{NH_3} = \underset{64,96}{VN} + \underset{54,06}{3H_2O} + \underset{14,01}{\tfrac{1}{2}N_2} + \underset{1,01}{\tfrac{1}{2}H_2}$$

Самый чистый NH_4VO_3 нагревают в лодочке в токе аммиака, тщательно высушенного над KOH и натриевой проволокой в течение нескольких часов до 900—1000°.

Другие методы получения. II. Нитриды ванадия можно получить путем синтеза из элементов $V+{}^1/_2N_2=VN$. Этот синтез проводят так же, как и синтез TiN (см. стр. 569).

III. Тот же препарат можно получить путем нагревания $VOCl_3$ или V_2O_3 в токе NH_3.

IV. Нитрид ванадия можно получить в соответствии с уравнением $V_2O_3+3C+N_2=2VN+3CO$. При этом, однако, практически невозможно исключить присутствие в конечном продукте небольших примесей кислорода и углерода (см. TiN, стр. 569).

V. Можно также выделить VN на накаленной проволоке из смеси газообразных VCl_4 водорода и азота. Этот синтез проводят аналогично синтезу TiN (см. стр. 569).

I. НИТРИДЫ С МЕНЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВАНАДИЯ (V_3N)

VN хорошо смешивают с вычисленными количествами весьма тонко измельченного металлического ванадия, спрессовывают смесь под высоким давлением в таблетки и нагревают эти таблетки в небольших хорошо эвакуированных кварцевых трубочках в течение 24 час. при 1000—1100°.

Свойства. VN: т. пл. 2050°; D 6,04; кристаллизуется по типу $B1$ (тип NaCl), пределы однородности: $VN_{1,00}$—$VN_{0,71}$. V_3N: кристаллизуется в гексагональной системе в виде соединений внедрения; пределы однородности: $VN_{0,43}$—$VN_{0,37}$.

Литература. I. Hahn H., Z. anorg. Chem., 258, 58 (1949); Epelbaum V. E., Brager A., Acta physicochim. URSS, **13**, 595 (1940).

II, III. Roscoe H. W., Ann. Pharm. Suppl., **6**, 114 (1868); **7**, 191 (1870); Whitehouse N., J. chem. Soc. Ind., **27**, 738 (1907).

IV. Friederich E., Sittig L., Z. anorg. Chem., **143**, 293 (1925).

V. Van Arkel A. E., de Boer J. H., Z. anorg. Chem., **148**, 345 (1925); Moers K., ibid., **198**, 243 (1931).

ФОСФИДЫ ВАНАДИЯ

VP_2, VP, $VP_{<1}$

Фосфиды ванадия синтезируют из возможно более чистых металлического ванадия и фосфора:

$$\underset{50,95}{V} + \underset{61,95}{2P} = \underset{112,90}{VP_2}; \qquad \underset{50,95}{V} + \underset{30,97}{P} = \underset{81,92}{VP}$$

В кварцевую трубку для проведения синтеза «по Фарадею» (см. стр. 60) вносят фосфор непосредственно, а ванадий—в тигле, изготовленном из «массы К» (или из спекшегося глинозема). Перед запаиванием трубку хорошо эвакуируют. Нагревание ванадия проводят при средних температурах: металла между 700—1000°, а фосфора—между 480—550° в продолжение 24—48 час.

Для получения однородного продукта и для достижения высокого содержания фосфора необходимо проводить реакцию присоединения фосфора по этапам; при этом после каждого этапа следует тонко измельчать образовавшийся промежуточный продукт. При истирании необходимо тщательно ограждать продукт от действия кислорода воздуха, так как иначе препараты будут содержать значительное количество кислорода.

В системе V—P существуют фазы VP_2, VP и несколько фаз с меньшим содержанием фосфора.

Для получения VP_2 необходимо сразу же проводить синтез с избытком фосфора, так как образующийся VP лишь с большим трудом присоединяет еще дополнительное количество фосфора.

VP можно получить не только синтетическим путем, но и путем термического разложения VP_2 при 700—900° в вакууме. Фосфиды с меньшим содержанием фосфора (в том числе V_3P) получают синтезом из элементов или из VP и ванадия.

Другой метод получения. Фосфиды получают путем электролиза сплавов фосфатов, содержащих V_2O_5 с восстановлением у катода до фосфидов ванадия [M. Chène, C. R., 208, 1144 (1939); Ann. chim., (11) 15, 272 (1941)].

Свойства. Темносерые вещества; низшие фосфиды имеют полуметаллический блеск. *D*: VP 4,7; $VP_{0,35}$ 5,4.

Разбавленная H_2SO_4 не действует на них, концентрированная H_2SO_4 действует тем легче, чем ниже содержание фосфора. В азотной кислоте и в царской водке происходит лишь неполное растворение. Анализ проводят лучше всего путем переведения продукта в растворенное состояние при сплавлении его со смесью соды с селитрой.

Литература. Zumbusch M., Biltz W., Z. anorg. Chem. 249, 1 (1942).

КАРБИДЫ ВАНАДИЯ

I. Чистые препараты, вероятно, можно получить только путем синтеза из элементов:

$$\underset{50,95}{V} + \underset{12,01}{C} = \underset{62,96}{VC}$$

При этом смесь компонентов, как можно более тонко измельченных, нагревают в высоком вакууме в общей сложности в течение 26 час. до температуры не ниже 1300—1350° и в продолжение этого периода смесь снова измельчают и перемешивают.

Карбиды ванадия могут быть получены также сплавлением простых веществ в пламени дуги между угольными электродами, однако полученные таким путем препараты, вероятно, не отличаются большой чистотой.

II. Нагревание V_2O_5 или низших окислов ванадия, прежде всего V_2O_3, с углем до очень высоких температур также приводит к образованию карбидов ванадия. В этом случае лучше всего проводить эту реакцию в угольной трубчатой печи при 1700—2100° в токе очень чистого водорода. Количество угля в смеси берут на 15—25% меньшее по сравнению с требуемым теоретически (например, по уравнению V_2O_3+5C), так как водород путем образования углеводородов и их расщепления переносит некоторое количество углерода из материала нагревательной трубки и это количество углерода вступает во взаимодействие с препаратом. Сомнительно, чтобы таким путем можно было получить карбиды, не содержащие хотя бы незначительных примесей кислорода и азота. Относительно дальнейшей обработки, переведения в однородное состояние и конденсации препаратов см. описание метода I получения карбида титана (стр. 575).

Для нагревания исходной смеси по Моретту и Урбэну пользуются также и электрической дугой между угольными электродами.

III. Описанный на стр. 576 метод V получения TiC, в основном, может быть применен и для получения VC; однако проведение его в этом случае сопряжено с несколько более значительными трудностями. Ток водорода пропускают через промывную склянку с VCl_4, нагретую до 50°, и через вторую склянку с толуолом, нагретую до 50°. В связи с опасностью образования сплава металлического ванадия с вольфрамом, из которого состоят нити накала, необходимо сначала работать при температуре нагревания нити ниже 1700°. После образования слоя VC некоторой толщины можно затем повысить температуру.

Свойства. Темные, очень твердые химически устойчивые, полуметаллические вещества VC. *D* 5,4; т. пл. ~2830°; т. кип. ~3900°. Кристаллизуются по типу *B*1 (тип NaCl).

Литература. I. Shomate C. H., Kelley K. K., J. Am. Chem. Soc., 71, 314 (1949); Morette A., Urbain M. G., C. R., 202, 572 (1936); Ôsawa A., Ôya M., Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., 19, 95 (1930); C., 1930, II, 298.

II. Agte C., Moers K., Z. anorg. Chem., 198, 233 (1931); Friederich E., Sittig L., ibid., 144, 169 (1925); Morette A., Bull. soc. chim. France, (5) 5, 1063 (1938); Dawihl W., Rix W., Z. anorg. Chem., 244, 191 (1940).

III. Moers K., Z. anorg. Chem., 198, 243 (1931).

ГЕКСАРОДАНОВАНАДАТ (III) КАЛИЯ

$K_3V(SCN)_6$

Из V_2O_5 может быть получен путем восстановления действием SO_2 и в результате электролиза раствор соединения трехвалентного ванадия, которое затем вступает во взаимодействие с KSCN.

$$\underset{181,90}{V_2O_5} + 5\underset{490,45}{H_2SO_4} + 12\underset{1166,28}{KSCN} + 4e^- =$$

$$= \underset{1033,58}{2K_3V(SCN)_6} + \underset{522,81}{3K_2SO_4} + \underset{90,10}{5H_2O} + 2SO_4^{2-}$$

91 *г* (0,5 моля) мелкоистертого в порошок V_2O_5 смешивают с 250 *мл* 4 н. H_2SO_4 и в эту суспензию при нагревании пропускают SO_2 до тех пор, пока не образуется прозрачный чисто-синий раствор. Для удаления избытка SO_2 раствор затем нагревают до кипения и упаривают до $^2/_3$ первоначального объема.

В стакан помещают в качестве сосуда для электролиза глиняный цилиндр. Стакан, а также глиняный цилиндр наполняют раствором до одинакового уровня и вносят платинированную пластинку из платины во внешнее пространство в качестве катода, и блестящую пластинку из платины—во внутреннее пространство в качестве анода. Восстановление проводят при напряжении на клеммах, равном 10 *в*, и при токе 2—3 *а* до тех пор, пока жидкость в катодном пространстве не приобретет чисто зеленый цвет. На основании объема участвующей в реакции катодной жидкости вычисляют теоретически необходимое количество KSCN (6 молей KSCN=583 *г* на взятое в реакцию количество, соответствующее 1 *г-атому* ванадия); и это количество добавляют к смеси в виде концентрированного раствора. Образовавшийся крас-

ный раствор упаривают на водяной бане, остаток растворяют в возможно меньшем количестве спирта и обрабатывают раствор эфиром до прекращения выпадения K_2SO_4. Отфильтрованный от этой соли раствор снова упаривают на водяной бане и повторяют операции по выделению препарата. Полученный таким образом остаток от выпаривания, совершенно не содержащий примеси K_2SO_4, перекристаллизовывают из небольшого количества воды. Таким путем получают хорошо кристаллизующийся дигидрат $K_3V(SCN)_6 \cdot 2H_2O$.

Чтобы получить безводную соль, дигидрат предварительно высушивают в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4, истирают в мелкий порошок и полностью обезвоживают в вакууме при помощи обогреваемого вакуум-эксикатора при 95° до постоянного веса.

Анализ на содержание серы производят путем окисления бромом в виде сульфата; на содержание ванадия — путем титрования раствором $KMnO_4$. См. оригинальную литературу.

Свойства. $K_3V(SCN)_6 \cdot 2H_2O$: мол. вес 552,74; коричнево-красные кристаллические листочки.

$K_3V(SCN)_6$: мол. вес 516,71; очень гигроскопичен.

Литература. Schmitz — Dumont O., Broja G., Z. anorg. Chem., 255, 299 (1948).

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НИОБИЙ, МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ТАНТАЛ

Получение обоих металлов — ниобия и тантала — вследствие их большой склонности к образованию очень устойчивых окислов, нитридов и карбидов сопряжено с аналогичными, хотя и не со столь же значительными трудностями, как получение титана и циркония (см. стр. 533 и 539).

I. Чистые металлы в промышленном масштабе получают по двум методам. По первому подвергают электролизу расплавленные смеси фторидов, содержащих K_2NbOF_5 или K_2TaF_7, а также добавки соответствующих окислов Nb_2O_5 или Ta_2O_5 в железных сосудах для плавления, служащих катодом, и с графитовыми стержнями в качестве анода. При этом металл получают в виде мелкого порошка, который должен быть очищен от примешанной к нему расплавленной смеси солей путем проведения различных процессов. По второму методу нагревают смеси окислов и карбидов, например $Nb_2O_5 + 5NbC$, предварительно спрессованные в таблетки в высоком вакууме до температуры выше 1600°. В обоих случаях за этим следуют процессы, при которых материал многократно подвергается по металлургическим порошковым методам попеременно компримированию и очистке от примеси газов путем нагревания.

II. Получение путем электролиза. Для получения тантала в лабораторном масштабе подвергают электролизу, по Дриггсу и Лилиенталю, в никелевом тигле, включенном в качестве катода, смесь 25 *г* K_2TaF_7, 6 *г* Ta_2O_5, 100 *г* KCl и 40 *г* KF, расплавленную нагреванием при помощи горелки. Анодом служит угольный или молибденовый стержень, опущенный в середину смеси. Электролиз проводят при токе 10 *а* (около 16 *а* на 1 *дм*^{2}) в продолжение 1 часа. Затем смеси дают охладиться и выщелачивают расплавленную массу водой, причем тончайшие частички твердых продуктов отмучивают и отбрасывают. Более крупнозернистый плотный металлический порошок кипятят, наконец, с азотной кислотой и затем с соляной кислотой, промывают, после чего нагревают для удаления примеси следов графита со смесью концентрированных азотной и серной кислот до появления паров последней. Полученный металл содержит газы (преимущественно водород, но наряду с ним, может быть, еще азот и кислород), от которых его можно очистить путем прокаливания в высоком вакууме (см. IV).

Для получения препарата в несколько большем количестве с успехом могут быть применены: графитовый тигель в качестве анода, расплавленная смесь из 100 *г* K_2TaF_7, 100 *г* Ta_2O_5, 280 *г* KF и 700 *г* KCl, ток 45 *а* и в качестве катода никелевая или лучше молибденовая пластинка. Выделившийся металл непрочно связан с катодом и извлекается приблизительно через каждый час вместе с ним. Электролиз продолжают с новым катодом и добавляют Ta_2O_5 к расплавленной смеси солей в количестве, соответствующем выделенному металлу.

Выход при получении металла по этому методу невелик (около 15%).

Соответствующим же методом может быть выделен также и металлический ниобий.

III. Получение путем восстановления натрием или кальцием. Для получения металлов в порошке может, кроме того, быть применено восстановление галогенидов натрием или кальцием.

Так, например, смесь 50 *г* очень чистого и сухого K_2TaF_7 с 18 *г* натрия, предварительно разрезанного под бензолом на небольшие куски, помещают в толстостенный стальной сосуд, который закрывают подходящей привинчивающейся конической крышкой. Весь прибор нагревают в течение 1 часа до красного каления, затем дают ему окончательно охладиться, открывают его и вносят продукт реакции, в котором еще содержится свободный натрий, осторожно малыми частями при помешивании в 500 *мл* воды. Комочки раздавливают и остающийся металлический порошок многократно обрабатывают водой, горячей азотной кислотой (D 1,2), концентрированной соляной кис-

лотой (1 : 1) и, наконец, снова большим количеством воды, после чего его высушивают.

Можно также восстановить, по Кроллю, окиси обоих металлов металлическим кальцием с добавлением в качестве плавня $CaCl_2$:

$$\underset{265,82}{Nb_2O_5} + \underset{200,40}{5Ca} = \underset{185,82}{2Nb} + \underset{280,40}{5CaO},$$

$$\underset{441,76}{Ta_2O_5} + \underset{200,40}{5Ca} = \underset{361,76}{2Ta} + \underset{280,40}{5CaO}$$

Для этой цели следует применить самый чистый перегнанный кальций в стружках приблизительно в 30%-ном избытке. Существенно важным является добавление $CaCl_2$. При небольшой загрузке помещают, например, 8 *г* Nb_2O_5 (или 13 *г* Ta_2O_5), 8 *г* кальция и 15 *г* $CaCl_2$ в трубчатый толстостенный железный тигель (диаметром 25 *мм* и длиной 80 *мм*), заполняют свободное пространство аргоном и приваривают герметически путем автогенной сварки вдвинутую сверху в тигель железную пробку. Наполненный тигель нагревают в течение $^1/_2$ часа приблизительно до 1000—1100° и после полного охлаждения вскрывают его пилой для резки металлов. Содержимое тигля обрабатывают, как было описано выше, водой и кислотами. При этом получают металлический порошок, тончайшие частицы которого удаляют лучше всего путем отмучивания и отбрасывают.

Оба метода применяют совершенно одинаково как для ниобия, так и для тантала. При этом выполнение может быть еще различными способами видоизменено. См. по этому поводу аналогичные методы I и II получения титана, описанные на стр. 533, 534.

Полученные металлы в порошке не особенно чисты и содержат часто не больше 97% соответствующего металла и, кроме того, водород, небольшое количество кислорода и иногда незначительные количества азота, углерода и железа. Степень чистоты продукта повышают повторением обработки продукта реакции восстанавливающим металлом, а также повышением количества взятой в реакцию смеси. Во всяком случае весьма целесообразно еще лучше очистить металлический порошок путем прокаливания в вакууме при высокой температуре подобно тому, как это указано в методе IV. Однако при получении из металлического порошка галогенидов ниобия и тантала примеси неметаллического характера не оказывают какого-либо вредного влияния.

IV. Очистка путем прокаливания. Из менее чистых препаратов ниобия и тантала бóльшую часть примесей удается удалить путем их прокаливания в вакууме, так как вследствие высокой точки плавления обоих металлов такие примеси могут быть просто отогнаны. Для этого порции металлов, спрессованные в длинные палочки, либо непосредственно нагревают, зажав их между охлаждаемыми водой молибденовыми лапками, путем пропускания через них сильного электрического тока, либо такие палочки прокаливают на подставке из двуокиси тория или из вольфрама, который, в свою очередь, находится внутри нагревательного вольфрамового элемента. Весьма полезно применить для этой цели устройство печи типа, описанного на стр. 34, с вольфрамовой трубкой или с нагретым вольфрамовым желобком. Для нагревания может быть применена также и высокочастотная индукция. Во всяком случае для эффекта очистки имеет решающее значение достижение превосходного вакуума с остаточным давлением не выше 10^{-5} *мм* рт. ст. Сначала производят предварительное прокаливание в течение приблизительно 1 часа при 1200° для удаления всех газов, затем совсем медленно повышают температуру и в заключение поддерживают ее в течение некоторого времени (1 часа или даже нескольких часов) при 2000—2200°. Если нагревание до этой высокой температуры будет проведено слишком быстро или если вакуум будет недостаточно высок, то самоочистка металла не произойдет. В случае ниобия иногда наступает, кроме того, нежелательное плавление (в результате образования эвтектической смеси металла с примесями).

V. Метод наращивания. Ниобий и тантал могут быть получены в очень чистом виде также из $NbCl_5$ и $TaCl_5$ из газовой фазы с добавлением или без добавления водорода на накаленных нитях. Этот метод наращивания в значительной степени соответствует, в особенности с точки зрения применяемой аппаратуры, методу наращивания титана, описанному на стр. 537, 538. Однако вследствие легко образуемого вольфрамом и ниобием или танталом хрупкого сплава, для изготовления центральной нити должен быть применен не вольфрам, а сам выделяющийся металл, и нить должна иметь диаметр, приблизительно равный 0,1 *мм*. Ее следует, кроме того, укреплять не на вольфрамовых, а на никелевых полюсах и перед началом процесса очищать от присутствия газов путем прокаливания в вакууме. Хлорид ($NbCl_5$ или $TaCl_5$) вносят в боковую трубку и возгоняют на месте их внесения в вакууме. Равным обра-

зом всю реакционную грушу хорошо очищают нагреванием от присутствия газов, так как отсутствие газов имеет существенное значение для качества выделяющегося металла. Реакционная груша остается в течение всего процесса присоединенной к вакуумному насосу. Путем нагревания хлорида и всей груши приблизительно до 100° и накаливания центральной нити до 1800° для ниобия и до 2000° для тантала осуществляют наращивание металла. Выделившиеся металлы отличаются самой высокой чистотой.

VI. Другие методы получения. Ниобий и тантал могут быть получены также и при взаимодействии хлоридов с магнием [J. Prieto, A. J. Shaler, J. Wulff, Metals Technol., 14, Nr 6 (1947)].

Те же металлы могут быть получены восстановлением окислов при их взаимодействии с кремнием с улетучиванием SiO [E. Zintl et al., Z., anorg. Chem., 245, 1 (1940)].

Ниобий и тантал получают также путем восстановления окислов действием на них CaH_2 (см. метод VI получения титана, стр. 538).

VII. Измельчение компактного металла. Среди продажных сортов ниобия и тантала компактные формы (листы, проволока и т. д.) обыкновенно отличаются гораздо большей чистотой, чем порошковидные металлы. Если для получения соединения ниобия или тантала необходимо иметь их тончайший металлический порошок самой высокой чистоты, то отходы компактных металлов превращают в порошок, подвергая их при 500—600° гидрированию (см. «Гидриды») и охлаждению в атмосфере водорода. Полученные таким образом гидриды очень хрупки и могут быть легко измельчены в желательной степени. После этого полученный порошок снова дегидрируют в самом высоком вакууме при 1000°. Понижение чистоты при этих операциях ничтожно мало при условии применения самого чистого водорода и столь замедленного процесса каждого нагревания материала и откачки газа, чтобы в результате непрерывной работы присоединенного насоса не наступило существенного ухудшения вакуума.

Свойства: Ниобий: т. пл. 2400°; D 8,60.
Тантал: т. пл. 3030°; D 16,6.

Оба металла устойчивы по отношению к минеральным кислотам, за исключением фтористоводородной кислоты; смесь концентрированных фтористоводородной и азотной кислот легко растворяет их. Оба металла кристаллизуются по типу $A2$ (тип вольфрама).

Литература. Общие сведения: Van Arkel A. E., Reine Metalle, Berlin 1939; Funk H., Die Darstellung der Metalle im Laboratorium, Stuttgart, 1938.
I. Balke C. W., Trans. Electrochem. Soc., 85, Preprint 3, p. 25 (1944); Ind. Eng. Chem., 30, 251 (1938;) ibid., 27, 1166 (1935).
II. Driggs F. H., Lilliendahl W. C., Ind. Eng. Chem., 23, 634 (1931).
III. Krishnaswami K. R., J. Chem. Soc. (London), 1930, 1277; Kroll W., Z. anorg. Chem., 234, 42 (1937); Marden J. W., Rich M. N., пат. США 1728941 (1927/29); Brauer G., неопубликованные опытные данные, Darmstadt, 1942.
IV. Bückle H., Z. Metallk., 37 (Metallforschg. 1), 53 (1946); Myers R. H., Metallurgia (Manchester) 38, 307 (1948).
V. Burgers W. G., Basart J. C., M., Z. anorg. Chem., 216, 223 (1934).

ГИДРИДЫ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Металлы нагревают в атмосфере исключительно чистого водорода после их предварительной основательной очистки от других газов путем прокаливания в вакууме. Скорость поглощения ими водорода в значительной мере зависит от степени измельчения, от степени их чистоты и от их предварительной обработки. Выше 400° компактные ниобий и тантал (листы, проволока и т. п.) также взаимодействуют с водородом сравнительно быстро, притом тем легче, чем чище металл, и особенно легко, когда он уже раньше был подвергнут гидрированию и после этого снова был дегидрирован. В последнем случае иногда поглощение водорода протекает уже при комнатной температуре. Для обоих металлов существует по две фазы в системах ниобий—водород и тантал—водород, у которых взаимный переход не ясно заметен на изотермах и изобарах равновесного давления водорода. Поэтому в зависимости от температуры и давления водорода при равновесии получают продукты гидрирования со всеми возможными величинами содержания водорода вплоть до предельного состава, приблизительно соответствующего формулам $NbH_{0,9}$ и $TaH_{0,8}$ с содержанием 104 *мл* водорода на 1 *г* ниобия и 56 *мл* водорода на 1 *г* тантала. Для ванадия максимальное поглощение водорода равно 157 *мл* водорода на 1 *г* ванадия в соответствии с формулой $VH_{0,7}$.

Свойства. Вещества с металлическим блеском или металлически серые, внешне мало отличающиеся от свободных металлов. Низшие гидриды вплоть до состава $MeH_{0,1}$ обладают заметной твердостью, однако они все же немного пластичны; с повышением содержания водорода они становятся все более и более хрупкими, при высоком содержании водорода—чрезвычайно хрупкими. При температурах выше 400° (и быстро—при 800—1000°) водород снова может быть удален из гидридов в высоком вакууме. Дейтериды Nb и Ta аналогичны их гидридам.

Литература. Smith D. P., Hydrogen in Metals, Chicago, 1948. V—H: Kirschfeld L., Sieverts A., Z. Elektrochem., 36, 123 (1930); Huber H., Kirschfeld L., Sieverts A., Ber. dtsch. chem. Ges., 59, 2891 (1926).

Nb—H: Sieverts A., Moritz H., Z. anorg. Chem., **247**, 124 (1941); Hermann R., дипломная работа, Freiburg, 1953.

Ta—H: Sieverts A., Brüning H., Z. phys. Chem., (A) **174**, 365 (1935); Sieverts A., Bergner E., Ber. dtsch. chem. Ges., **44**, 2394 (1911).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ НИОБИЙ [ХЛОРИД НИОБИЯ (III)] $NbCl_3$

$NbCl_3$ может быть получен восстановлением $NbCl_5$.

I. $3NbCl_5 + 2Al = 3NbCl_3 + 2AlCl_3$
810,60 53,94 597,84 266,68

Возогнанный $NbCl_5$ нагревают с порошком алюминия (взятым в количестве, несколько меньшем сравнительно с теоретически требуемым) в эвакуированной запаянной железной трубке. Для реакции берут, например, 1,2 *г* $NbCl_5$ и 0,08 *г* алюминия. Запаянную трубку в течение продолжительного времени, около 40 час., равномерно нагревают по всей ее длине при 275°. После этого вдоль по трубке поддерживают неодинаковую температуру, так что ее главная часть находится в алюминиевом блоке, нагретом до 300°, в то время как конец ее выходит за пределы блока и охлажден до комнатной температуры. Частично образующийся $NbCl_4$ разлагается с образованием $NbCl_3$ и $NbCl_5$, и избыток $NbCl_5$ и $AlCl_3$ возгоняются в тонкий конец трубки, в то время как зеленовато-черный $NbCl_3$ остается во внутренней части трубки. Вскрыв трубку, отделяют $NbCl_3$; особых предосторожностей против действия воздуха не требуется. Полученный по этому методу препарат содержит в виде примеси незначительное количество окиси алюминия (около 0,7%), занесенной вместе с примененным для реакции порошком алюминия.

II. $NbCl_5 + H_2 = NbCl_3 + 2HCl$
270,2 2,02 199,28 72,94

Через сосуд, содержащий $NbCl_5$, пропускают водород, не содержащий примеси кислорода, и сосуд нагревают до 190°. Ток газа затем пропускают через трубку из тугоплавкого стекла, нагретую до 400—450°. На стенках этой трубки выделяется зеленовато-черный $NbCl_3$ в виде твердого налета. При медленной работе удается полностью превратить $NbCl_5$ в $NbCl_3$.

Можно, по Брубакеру и Юнгу, получить $NbCl_5$ из металлического ниобия и хлора в установке, изображенной на рис. 266, и в токе водорода, начиная от сужения *5*, возогнать продукт реакции в правую трубку, нагретую до 500° и содержащую «пальцевидный холодильник». $NbCl_3$ в этом случае выделяется как в виде темной корки на стенках трубки, так и в виде отростков на «пальцевидном холодильнике». Для дальнейшей работы с препаратом рекомендуется применять защитную атмосферу азота, так как металл может проявлять пирофорные свойства.

Еще один метод получения. $NbCl_3$ можно получать из металлического ниобия в токе HCl при 300°. При этом образуется $NbCl_5$ наряду с $NbCl_3$ [В. И. Спицын, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **10** (72), 785 (1940); C. H. Brubaker, R. C. Joung, C. **1940**, II, 3315.

Свойства. Зеленовато-черное вещество, имеющее более или менее кристаллический характер. При обычной температуре почти не чувствителен к действию воздуха; при 270° энергично реагирует с кислородом воздуха. Нерастворим в воде и разбавленных кислотах.

Литература. I. Schäfer H., Göser C., Bayer L., Z. anorg. Chem., **265**, 258 (1951).

II. Süe P., Bull. soc. chim. France, (5) **6**, 830 (1939); Schäfer H., Pietruck C., Z. anorg. Chem., **266**, 151 (1951); Brubaker C. H., Joung R. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4179 (1951).

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ НИОБИЙ [ХЛОРИД НИОБИЯ (IV)] $NbCl_4$

$NbCl_4$ получают путем восстановления $NbCl_5$.

I. $2NbCl_5 + Fe = 2NbCl_4 + FeCl_2$
540,40 55,85 469,48 126,76

Для этого синтеза пользуются трубкой для нагревания при высоком давлении, изображенной на рис. 264, разделенной сужением на две соединенные друг с другом части. В закрытый с самого начала конец *1* помещают 3 *г* $NbCl_5$, присоединив трубку еще открытым концом *2* к прибору для выделения $NbCl_5$ (рис. 265). В другую часть трубки *2* вносят 0,24 *г* чистого железа (например, стружек железа Армко или «Ferrum reductum»), вытягивают этот конец в тонкий капилляр, эвакуируют ее и заплавляют у конца. Запаянную трубку помещают в горизонтальном положении в два близко расположенных друг к другу электрически нагреваемых алюминиевых блока, нагретых до различных температур. Ту сторону трубки, которая содержит $NbCl_5$, нагревают до 195°, а ту сторону, где находится железо,—до 400°. Продолжительность опыта—не менее 40 час.

$NbCl_4$, образовавшийся при восстановлении газообразного $NbCl_5$, отлагается при таком градиенте температуры в средней области в виде хорошо оформленных кристаллов. На других местах трубки находится $FeCl_2$ (которое при

400° еще не отличается заметной летучестью) и не вошедший в реакцию $NbCl_5$.

Чтобы избежать опасности, заключающейся в том, что при вскрытии эвакуированной трубки проникающий в нее газ (высушенный воздух, двуокись углерода или азот) разбросает продукты реакции, рекомендуется, подшилив кончик трубки, вдвинуть его в несколько более широкую толстостенную резиновую трубку и отломить его в этой трубке еще в вакууме. После

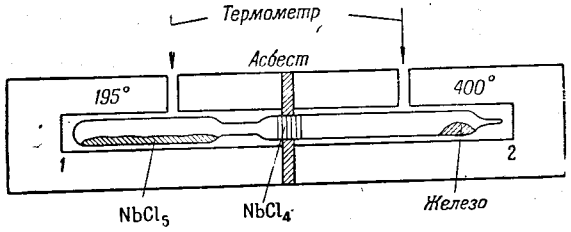


Рис. 264. Получение четыреххлористого ниобия.
1—конец трубки с $NbCl_5$; *2*—конец трубки с железом.

этого через толстостенную резиновую трубку можно постепенно впускать в трубку газ. Для отделения $NbCl_4$ трубку в надлежащем месте отламывают.

II. Для восстановления можно воспользоваться также и металлическим ниобием:

$$4NbCl_5 + Nb = 5NbCl_4$$
$$1080{,}80 \quad 92{,}91 \quad 1173{,}70$$

Так, например, 0,05 *г* ниобия и 1,0 *г* $NbCl_5$ помещают в трубку для нагревания при высоком давлении, как это было указано при описании метода I, и нагревают смесь при том же градиенте температуры. Реакция заканчивается приблизительно через 16 час.

Другие методы получения. $NbCl_4$ можно получить путем восстановления $NbCl_5$ металлическим алюминием. При этом необходимо отгонять избыток $NbCl_5$ и $AlCl_3$.

Можно также получить $NbCl_4$ путем восстановления $NbCl_5$ водородом при давлении в 2 *атм*. Такое давление производит водород после наполнения им трубки при обычном давлении, когда эта трубка после запаивания будет подвержена нагреванию. Реакция до конца не протекает. $NbCl_5$ и $NbCl_4$ должны быть разделены путем возгонки.

Можно получить $NbCl_4$ при взаимодействии $NbCl_5$ с $NbCl_3$. При этом, как и вообще при всех методах получения $NbCl_4$, необходим избыток $NbCl_5$ для задержки процесса разложения $NbCl_4$.

Свойства. Коричнево-черные кристаллические иглы, в проходящем свете чисто коричневые. Приблизительно при 275° они способны возгоняться, и процесс разложения на $NbCl_5$ и $NbCl_3$ задерживается благодаря достаточно высокому давлению паров $NbCl_5$. $NbCl_4$ чувствителен по отношению к действию воздуха и влаги; в этих условиях происходит разложение, заметное по переходу цвета окраски сначала в черный, а затем в белый. В небольшом количестве воды и в разбавленных кислотах растворяется с образованием раствора темносинего цвета.

Литература. Schäfer H., Göser C., Bayer L., Z. anorg., Chem., 265, 258 (1951); Erfahrungen im Chem. Universitätslaboratorium, Freiburg i. Br. 1952; Schäfer H., Bayer L., Lehmann H., Z. anorg. Chem., 268, 268 (1952).

ПЯТИХЛОРИСТЫЙ НИОБИЙ, ПЯТИХЛОРИСТЫЙ ТАНТАЛ

ХЛОРИД НИОБИЯ (V), ХЛОРИД ТАНТАЛА (V)

$NbCl_5$, $TaCl_5$

$NbCl_5$

I. $$Nb_2O_5 + 5SOCl_2 = 2NbCl_5 + 5SO_2$$
$$265{,}82 \quad 594{,}90 \quad 540{,}40 \quad 320{,}35$$

В обычную трубку для проведения реакций при высоком давлении, которую необходимо очень тщательно высушить, помещают 2,7 *г* Nb_2O_5 и 10 *мл* $SOCl_2$. Nb_2O_5 следует изготовить из осажденной гидроокиси путем обезвоживания при температурах не выше 400°, так как сильно прокаленная пятиокись неактивна и не вступает до конца в реакцию. Поэтому сильно прокаленную пятиокись переводят в раствор с $KHSO_4$, затем полученный продукт подвергают гидролизу и снова осаждают аммиаком, после чего в течение продолжительного времени его высушивают при температуре около 400°. $SOCl_2$ предварительно очищают путем четырех часового нагревания с обратным холодильником с добавлением небольшого количества серы и с последующей фракционированной перегонкой при помощи колонки [D. L. Cottlet, J. Am. Chem. Soc., 68, 1380 (1946)]. Запаянную трубку содержащую исходные вещества, нагревают в течение 3 час. до 200°. При медленном охлаждении выкристаллизовывается $NbCl_5$ в виде игл. Продукт реакции охлаждают до —10°, вскрывают трубку, удаляют SO_2 путем нагревания трубки до комнатной температуры, а избыток $SOCl_2$—путем дальнейшего легкого нагревания в вакууме. При этом для дальнейшей работы с $NbCl_5$ пользуются приспособлением, изображенным на рис. 265, присоединенным к вскрытой трубке. Ввиду высокой чувствительности $NbCl_5$ к действию влаги совершенно необходимо для каждого отдельного случая пользоваться присоединяющимися приборами, в которые препарат переводят для дальнейшей работы или применения в условиях, исключающих возможность проникновения хотя бы следов влаги. Остающийся в конце трубки *1* $NbCl_5$ сначала возгоняют в другую часть трубки *2* при пониженном давлении и затем

в атмосфере азота его переводят в сосуд для хранения *3* с целью дальнейшего использования. Это достигается путем удаления пришлифованного колпачка *4*, натягивания вместо него тонкостенного продырявленного резинового колпачка и введения маленькой лопаточки, припаянной к длинному стержню через этот колпачок. Изображенный на рис. 265 сосуд *3* предназначен для хранения препарата при закрытом пришлифованной пробкой отверстии *5*; путем присоединения через кран *6* впоследствии в атмосфере

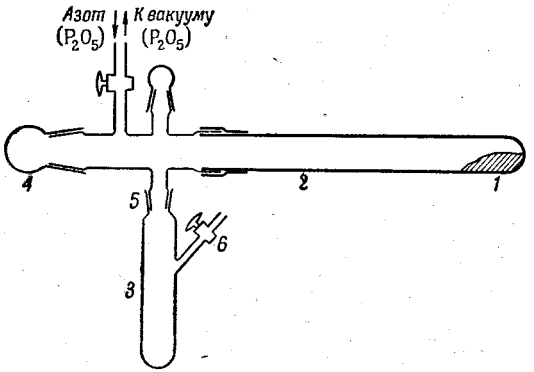


Рис. 265. Возгонка и перенесение препаратов пятихлористого ниобия.

1—конец трубки для нагревания при высоком давлении: *2*—часть трубки, в которую возгоняют $NbCl_5$; *3*—сосуд для хранения препарата; *4*—пришлифованный колпачок; *5*—отверстие сосуда для хранения препарата; *6*—кран.

азота отбирают порции хлорида при исключении доступа воздуха. Вместо сосуда *3*, разумеется, могут быть присоединены сосуды и другого вида, например обыкновенная ампула для запаивания препарата.

II. Совершенно аналогичным способом Nb_2O_5 может быть подвергнут хлорированию при действии CCl_4:

$$Nb_2O_5 + 5CCl_4 = 2NbCl_5 + 5COCl_2$$
$$265{,}82 \quad 769{,}20 \quad 540{,}40 \quad 494{,}60$$

По этому методу, первоначально разработанному для аналитических целей, 1 *г* Nb_2O_5 и 4 *мл* CCl_4 нагревают в запаянной трубке в течение 5—10 час. при 270—300°. Нет необходимости в данном случае предварительно удалять воздух из трубки. После вскрытия трубки, осуществляемого с обычными мерами предосторожности, производят отгонку реагентов, участвующих в реакции, возгонку $NbCl_5$ в вакууме и его отделение, как и при работе по методу I. Вследствие высокого внутреннего давления в запаянной трубке применение этого метода ограничено небольшими количествами реагирующих веществ.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

III. $$Nb_2O_5 + 5C + 10Cl_2 = 2NbCl_5 + 5COCl_2$$

По этому очень старому методу Nb_2O_5 смешивают в молярном соотношении 1 : 4 с очищенным сахарным углем. Смесь, превращенную в зерна, помещают в тугоплавкую трубку без лодочки. В направлении течения газов позади смеси помещают более длинный слой чистого угля. Перед началом хлорирования оба введенных вещества нагревают для обезвоживания до 500° в токе самого чистого азота. Затем пропускают самый чистый хлор, не содержащий примеси кислорода, причем реакционную смесь нагревают до 280—350°, а следующий за ней слой угля—до 750°. Сосуд для улавливания $NbCl_5$ припаивают непосредственно к реакционной трубке с сужением. Во время реакции, продолжающейся при загрузке 8 *г* Nb_2O_5 и 32 *г* угля около 3 час., необходимо следить, чтобы сужение не закупорилось образующимся $NbCl_5$. При этих условиях почти совершенно задерживается образование в виде побочного продукта $NbOCl_3$. При других условиях избежать образования этого побочного продукта при этой реакции невозможно. Тем не менее в заключение рекомендуется всегда подвергать препарат тщательной фракционированной перегонке для отделения $NbCl_5$ от $NbOCl_3$.

IV. $$Nb_2O_5 + 5CCl_4 \xrightarrow{Cl_2} 2NbCl_5 + 5COCl_2$$

Ток хлора насыщают в промывной склянке парами CCl_4 и затем приводят его во взаимодействие с Nb_2O_5, находящейся в лодочке внутри стеклянной тугоплавкой или, лучше, кварцевой трубки. Температуру реакции доводят до 300—400°. При этом в качестве побочного продукта всегда образуется также и $NbOCl_3$.

V. $$NbS_2 + {}^7/_2Cl_2 = NbCl_5 + S_2Cl_2$$

Сульфид ниобия, содержащий 62% ниобия и 380% серы, образующийся при нагревании Nb_2O_5 до 1000° в токе смеси H_2S с CS_2 (ср. сульфиды ниобия, стр. 610), высушивают при 250—300° в токе самого чистого азота и затем в той же трубке приводят при 350° во взаимодействие с самым чистым, не содержащим кислорода, хлором. Реакция с 4—6 *г* сульфида продолжается приблизительно 3 часа.

VI. Можно получить $NbCl_5$ путем хлорирования металлического ниобия хлором при 300—500°. Ток чистого индифферентного газа (азота или аргона) служит для разбавления хлора и для его вытеснения и должен всегда иметься в запасе. Сосуды для улавливания и вторичной возгонки $NbCl_5$ непосредственно припаивают к реакционной трубке из тугоплавкого стекла.

Свойства. Желтые зернистые или игольчатые кристаллы; в присутствии примеси 1 мол. % WCl_6 окрашены в темнокрасный цвет. Т. пл. 204,7°, т. кип. 254°. Расплавленная масса окрашена в оранжевый цвет; *D* 2,75. Диморфные кристаллы; кроме обычной желтой формы, устойчивой при высокой температуре, существует ниже точки перехода (183°) еще и белая форма, устойчивая при низких температурах; превращение протекает весьма медленно.

Чрезвычайно чувствителен по отношению к влаге; при взаимодействии с ней быстро превращается в белый $NbOCl_3$, затем в $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ и поэтому при работе с ним на открытом воздухе нельзя избежать довольно существенного разложения. Водой энергично разлагается. Растворим без разложения в спирте, эфире,

а также (при невыясненном химизме) и в высококонцентрированной соляной кислоте и концентрированных растворах щавелевой кислоты.

$TaCl_5$

I. $Ta_2O_5 + 5SOCl_2 = 2TaCl_5 + 5SO_2$
441,76 594,90 716,34 320,35

2,6 *г* Ta_2O_5 и 5,5 *мл* $SOCl_2$ (тройной избыток) нагревают в течение 6 час. в запаянной трубке до 230—240°. Подготовка исходных материалов и проведение реакции точно соответствует указаниям, данным при получении $NbCl_5$ по методу I. После проведения реакции образуется жидкий раствор $TaCl_5$ в $SOCl_2$, из которого с помощью прибора, изображенного на рис. 265, отгоняют $SOCl_2$ и возгоняют и отделяют $TaCl_5$.

II. $Ta_2O_5 + 5CCl_4 = 2TaCl_5 + 5COCl_2$
441,76 769,20 716,34 494,60

Проведение этого синтеза точно соответствует указаниям, данным для получения $NbCl_5$ по методу II; нагревают при температуре 300—320°.

Другие методы получения. Указанные для получения $NbCl_5$ методы III, V и VI вполне применимы также и для получения $TaCl_5$. Ввиду того что, в противоположность $NbOCl_3$, оксихлорид тантала в этих условиях не образуется, получаемые препараты уже сразу являются довольно чистыми.

При получении из металлического тантала и хлора (метод VI) наиболее благоприятной оказывается температура хлорирования 300—600°.

Превращение Ta_2O_5 в $TaCl_5$, по Руффу и Томасу, возможно еще и с помощью $AlCl_3$ в запаянной трубке [Z. anorg. Chem., 148, 1 (1925)]. При этом образуется AlOCl [H. Schäfer, C. Göser, L. Bayer, Z. anorg. Chem., 263, 87 (1950)].

Свойства. Бесцветные кристаллические иглы; желтое окрашивание вызвано примесью $NbCl_5$ (отчетливая бледножелтая окраска уже в присутствии 1% $NbCl_5$) или примесью хлоридов вольфрама. Т. пл. 216,5°; т. кип. 239°. Очень чувствителен к действию влаги; при взаимодействии с водой, а также с концентрированной соляной кислотой разлагается с выделением танталовой кислоты. Растворим в абсолютном спирте. *D* 3,68.

Литература I. Hecht H., Jander G., Schlapmann H., Z. anorg. Chem., **254**, 255 (1947); Wernet J., ibid., **267**, 213 (1952); Versuche im Chem. Universitätslaboratorium Freiburg i. Br. 1951.
II. Ruff O., Thomas F., Z. anorg. Chem., **156**, 213 (1926); Schäfer H., Z. Naturforsch., **3b**, 376, (1948); Schäfer H., Pietruck C., Z. anorg. Chem., **264**, 1 (1951); **267**, 174 (1951).
III. Süe P., Bull. soc. chim. France, (5) **6**, 830 (1939).
IV. Gmelin — Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7, Aufl., Bd. IV/I, Heidelberg, 1928, S. 236.
V. Hönigschmid O., Wintersberger K., Z. anorg. Chem., **219**, 161 (1934).
VI. Krishnaswami K. R., J. Chem. Soc. (London), **1930**, 1277; Alexander K. M., Fairbrother F., ibid., 1949, p. 223.

ОКСИТРИХЛОРИД НИОБИЯ

$NbOCl_3$

Синтез проводят в запаянной трубке согласно уравнению:

$Nb_2O_5 + 3SOCl_2 = 2NbOCl_3 + 3SO_2$
265,82 356,94 430,56 192,21

Оба участника реакции (Nb_2O_5 и $SOCl_2$) применяются в точно стехиометрическом количественном соотношении. Относительно предварительной подготовки веществ можно на этот синтез распространить все сказанное о получении $NbCl_5$ (предыдущий препарат). Что касается наполнения нормальной трубки для запаивания, рекомендуется, например, брать 13,3 *г* Nb_2O_5 ($^1/_{20}$ моля) и 10,9 *мл* $SOCl_2$ и замешивать оба эти вещества в тесто. Существенное значение имеет очень хорошее перемешивание обоих веществ, подлежащих затем нагреванию, так как иначе внешняя часть массы пятиокиси вступает преимущественно во взаимодействие с $SOCl_2$ с образованием $NbCl_5$, в то время как значительная часть Nb_2O_5 не участвует в реакции. Нагревание продолжают приблизительно в течение 6 час. при температуре 200°. После охлаждения хорошо кристаллизующийся в виде тонких игл $NbOCl_3$ оказывается в нижней части запаянной трубки. В связи с опасностью разложения и образования Nb_2O_5 и $NbCl_5$ необходимо провести очистительную возгонку и отделение $NbOCl_3$ следующим особым способом. Запаянную трубку отламывают таким образом, чтобы осталась только содержащая вещество нижняя ее часть длиной приблизительно 15 *см*. Эту часть трубки присоединяют к прибору для получения $NbCl_5$, описанному на стр. 600 (рис. 265), и возгоняют $NbOCl_3$ в трубке только на весьма короткое расстояние в атмосфере азота при давлении, равном атмосферному; при этом следует избегать перегрева. В заключение проводят отделение, как это было указано для $NbCl_5$.

Другой метод получения. Можно тот же препарат получить при взаимодействии $NbCl_5$ с кислородом при 250—330°. Более высокой температуры следует избегать, так как при 500° уже происходит образование Nb_2O_5 [P. Süe, Bull. Soc. chim. France, [5] 6, 830 (1939)].

Свойства. Мол. вес 215,28. Бесцветное вещество кристаллизуется, обычно в виде мелких, переплетенных как войлок, белых иголочек; возгоняется при температуре около 400°; при взаимодействии с водой разлагается с образованием $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ и HCl.

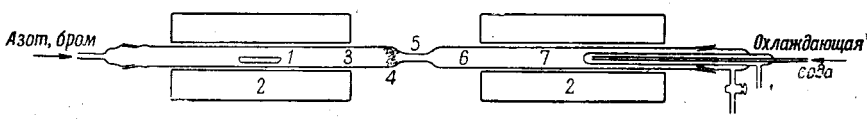
Литература. Hecht H., Jander G., Schlapmann H., Z. anorg. Chem., **254**, 260 (1947); Wernet J., ibid., **267**, 213 (1952).

ТРЕХБРОМИСТЫЙ НИОБИЙ [БРОМИД НИОБИЯ (III)]

$NbBr_3$

$$NbBr_5 + H_2 = NbBr_3 + 2HBr$$
$$492{,}49 \quad 2{,}02 \quad 332{,}66 \quad 161{,}86$$

Прибор, изображенный на рис. 266, вместе с металлическим ниобием, содержащимся в лодочке *1*, высушивают в токе самого чистого азота при 200°. Затем печь *2* нагревают до 450° и в токе азота через нее пропускают сухие пары



Р и с. 266. Получение трехбромистого ниобия.

1—лодочка с металлическим ниобием; *2*—электрическая печь; *3*—часть трубки, в которой конденсируется $NbBr_5$; *4*—тампон из стеклянной ваты; *5*—суженная часть трубки; *6*—часть трубки *7*, в которой находится возогнанный $NbBr_5$; *7*—трубка с «холодным пальцем».

брома. Образующийся $NbBr_5$ конденсируется около части трубки *3*. После окончательного бромирования бромид возгоняют в токе чистого азота при 270° через тампон *4* из стеклянной ваты и через суженную часть *5* трубки по направлению к части трубки *6*. Затем $NbBr_5$ вторично возгоняют в медленном токе самого чистого водорода в часть *6* трубки *7*, нагретой до 500°. $NbBr_3$ выделяется в виде блестящей черной корки на стенах трубки и в виде черных отростков на «пальцевидном холодильнике». Прибор открывают в защитной атмосфере азота и продукт реакции вынимают. Внешние корки не чувствительны к действию воздуха и нерастворимы в воде. Отростки, выделившиеся внутри, наоборот, на влажном воздухе быстро разлагаются.

Свойства. Черное вещество, в зависимости от условий получения более или менее чувствительное к действию воздуха. Взаимодействует с водой и с разбавленными кислотами. Концентрированная серная и азотная кислоты разлагают его. Нерастворим в органических растворителях. Возгонка в высоком вакууме (10^{-4} *мм* рт. ст.) возможна приблизительно при 400°. При 900° начинается термическое разложение с образованием $NbBr_5$ и ниобия.

$TaBr_3$ может быть получен при 700° из $TaBr_5$ и водорода совершенно аналогичным методом, как $NbBr_3$; однако, он отличается недостаточной чистотой и получается с очень плохим выходом [R. C. Young, T. J. Hastings, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1740 (1942)].

Литература. Brubaker C. H., Young R. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4179 (1951).

ПЯТИБРОМИСТЫЙ НИОБИЙ, ПЯТИБРОМИСТЫЙ ТАНТАЛ [БРОМИД НИОБИЯ (V), БРОМИД ТАНТАЛА (V)]

$NbBr_5$, $TaBr_5$

$$Nb_2O_5(Ta_2O_5) + 3C + 6Br_2 =$$
$$265{,}82\,(441{,}76) \quad 36{,}03 \quad 958{,}98$$
$$= 2NbBr_5(2TaBr_5) + COBr_2 + 2CO_2$$
$$984{,}98\ (1160{,}92) \quad 187{,}84 \quad 88{,}02$$

Аналогично получению $NbCl_5$ или $TaCl_5$ из окислов, угля и хлора (метод III) для получения бромидов хорошо перемешанную смесь пятиокиси с чистейшим углем (преимущественно с сахарным углем) нагревают в токе индифферентного газа (азота или двуокиси углерода), тщательно очищенного от следов кислорода и воды и насыщенного паром сухого брома в промывной склянке, содержащей жидкий бром. При получении Nb_2O_5 приходится считаться с возможностью течения побочной реакции образования оксихлорида, при получении Ta_2O_5 этой опасности не встречается. Температура, при которой протекает описанная выше реакция образования пятиокиси, по Уайзману и Григори, равна 700—860°. Полученный продукт возгоняют в атмосфере индифферентного газа или, лучше, в высоком вакууме (при температуре 190—200°). Ввиду значительной чувствительности препарата к действию воды с ним приходится иметь дело только в условиях полной защиты от доступа влаги из воздуха. II. Если имеется возможность пользоваться для синтеза металлическим ниобием или танталом, то эти металлы подвергают бромированию; для этого не требуется, чтобы металлы обязательно были свободны от примесей кислорода, азота или углерода:

$$Nb\ (Ta) + 2\tfrac{1}{2}Br_2 = NbBr_5(TaBr_5)$$
$$92{,}91\ (180{,}88) \quad 399{,}58 \quad 492{,}49\ (580{,}46)$$

В этом синтезе можно, например, пропускать очищенный аргон или азот через промывную склянку, в которой имеется запас сухого брома, нагретого до 55°. Эти газы, содержащие пары брома, пропускают через трубку из тугоплавкого стекла над металлическим ниобием или танталом в порошке. Приблизительно при 450° для ниобия и при 260—300° для тантала наступает бромирование. Сосуды для получения и возгонки продуктов бромирования припаивают непосредственно к реакционной трубке.

Свойства. $NbBr_5$: красные кристаллы; т. пл. ~150°, т. кип. ~270°. $TaBr_5$: оранжево-желтые кристаллы; т. пл. 265°; т. кип. 345°.

Литература. Gmelin — Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl., VI/I, Heidelberg, 1928.
I. Van Haagen W. K., J. Am. Chem. Soc., **32**, 729 (1910); Chapin W. H., Smith E. F., ibid., **33**, 1499 (1911); Wiseman E. L., Gregory N. W., ibid., **71**, 2344 (1949).
II. Krishnaswami K. R., J. Chem. Soc. (London), **1930**, 1277; Brubaker C. H., Young R. C., ibid., **73**, 4179 (1951).

ПЯТИИОДИСТЫЙ НИОБИЙ, ПЯТИИОДИСТЫЙ ТАНТАЛ [ИОДИД НИОБИЯ (V), ИОДИД ТАНТАЛА (V)]

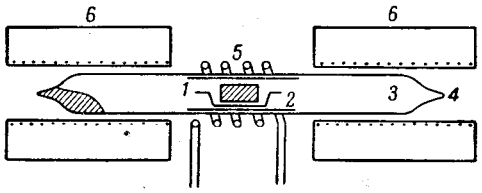
NbJ_5, TaJ_5

$$Nb\ (Ta) + 5J = NbJ_5\ (TaJ_5)$$
92,91 (180,88) 634,55 727,46 (815,43)

Кусочек листового ниобия или тантала толщиной 0,1—0,15 *мм* и весом 2—2,5 *г* скручивают в спиральный виток с внешним диаметром около 10 *мм* и, как это показано на рис. 267, помещают в кварцевую лодочку *1*, которая в свою очередь находится в короткой, открытой с обоих концов, кварцевой трубке *2* (служащей в качестве защитной трубки). Эту трубку помещают в более длинную и широкую трубку *3* из стекла пирекс. Трубка из стекла пирекс вначале закрыта только с одного конца и у закрытого конца содержит количество иода, взятого в некотором избытке против теоретического количества, соответствующего приведенному выше уравнению реакции. Часть трубки, в которой находится иод, охлаждают снаружи сухим льдом до —80°; из трубки, сделанной из стекла пирекс, удаляют воздух для достижения остаточного давления, соответствующего высокому вакууму порядка 10^{-4}—10^{-5} *мм*, и запаивают конец трубки *4* таким образом, чтобы она приняла вид, показанный на рис. 267.

Над местом, в котором находится металл, на трубку надвигают охлаждаемую водой катушку *5* высокочастотного нагревателя, работающего при 10^7 *гц*. Этот прибор имеет мощность около 1 *кв*, которая в некоторой степени в пусковой стадии поддается регулированию при помощи автотрансформатора. При помощи воздушной струи, пропускаемой сбоку через витки индукционной катушки по направлению к стеклянной трубке, последнюю охлаждают до такой степени, что металл внутри удается поддерживать при температуре около 1200°. Температуру контролируют при помощи пирометра с нитью накала. Оба конца стеклянной трубки нагревают до тех пор, пока давление паров иода не достигнет 1 *атм* или не будет несколько выше. Для этого два дополнительных нагревателя *6* придвигают с обеих сторон к зоне реакции на расстояние, допускаемое высокочастотным полем главного источника нагревания.

Продолжительность реакции от случая к случаю очень различна и может изменяться в пределах между 10 мин. и 15 час. Вообще ниобий



Р и с. 267. Получение пятииодистого ниобия и пятииодистого тантала.

1—кварцевая лодочка; *2*—кварцевая трубка; *3*—трубка из стекла пирекс; *4*—запаиваемый конец трубки; *5*—катушка высокочастотного нагревателя; *6*—нагреватели.

реагирует быстрее, чем тантал. Реакция заканчивается, когда свободный металл оказывается использованным и нагревание под влиянием индукции прекращается.

NbJ_5 не поддается возгонке из лодочки. TaJ_5 для очистки возгоняют из лодочки в конец реакционной трубки, откуда при необходимости достижения предельной степени очистки он может быть отделен вместе с отрезываемым коротким кончиком трубки и перенесен в другую трубку для фракционированной возгонки в высоком вакууме.

Другие методы получения. NbJ_5 и TaJ_5 могут быть получены путем повторной перегонки и $NbBr_5$ или $TaBr_5$ в токе HJ (однако, при этом нелегко получить чистые препараты) [W. M. Barr, J. Am. Chem. Soc., 30, 1668 (1908); W. K. van Haagen, ibid., 32, 729 (1910)].

Свойства. NbJ_5: окрашенные в бронзовый цвет кристаллы с металлическим блеском; в вакууме не возгоняется, так как при нагревании разлагается; при взаимодействии с водой разлагается с выделением HJ, поэтому сильно чувствителен к действию воздуха.

TaJ_5 : черные блестящие кристаллы; т. возг. 543°; давление пара 7,6 *мм* рт. ст. (320°), 96 *мм* рт. ст. (420°), 421 *мм* рт. ст. (500°); очень чувствителен по отношению к действию воздуха.

Литература. Körösy F., J. Am. Chem. Soc., **61**, 838 (1939); Alexander K. M., Fairbrother F., J. Chem. Soc. (London), **1949**, 2472.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЯТИОКИСИ НИОБИЯ И ПЯТИОКИСИ ТАНТАЛА ИЗ РУД

Для получения тантала лучше всего исходить из танталита, который содержит (но не обязательно) лишь незначительное количество ниобия; тантал может быть сравнительно легко выделен в чистом состоянии и из

смешанных руд. Наоборот, для получения ниобия лучше пользоваться колумбитом и подобным ему исходным материалом с возможно меньшим природным содержанием тантала, так как ниобий труднее освободить от примеси тантала. В Германии для этой цели с успехом пользуются коппитом из Кайзерштуля (Баден), так как минерал в этом месторождении почти не содержит тантала.

Для переведения руды в раствор пользуются либо методом (I) щелочного переведения в раствор путем сплавления с K_2CO_3, либо методом (II) кислотного переведения в раствор путем сплавления с $KHSO_4$. По методу I образуются ниобат и танталат калия в виде растворимых в воде соединений, которые могут быть переведены через соответствующие труднорастворимые натриевые соли в пятиокиси или превращены в комплексные двойные фториды калия и подвергнуты затем фторидному методу разделения. Этот щелочной метод переведения в раствор имеет перед кислотным методом, проводимым с $KHSO_4$, то преимущество, что главное количество сопровождающих элементов с самого начала остается нерастворимым и его не приходится отделять сразу после получения водного раствора.

При методе II за процессом сплавления следует гидролитическое осаждение земельных кислот, их переведение в раствор с комплексообразователями (HCl, H_2O_2, щавелевой кислотой), вторичное гидролитическое осаждение и дальнейшая обработка в виде окислов или фторидов, как и при методе I.

Руды, содержащие большое количество ниобия и тантала, могут также с успехом быть переведены в раствор непосредственно действием фтористоводородной кислоты и затем подвергнуты процессу разделения.

I. ЩЕЛОЧНОЙ МЕТОД ПЕРЕВЕДЕНИЯ В РАСТВОР

25 *г* растертого в мелкий порошок минерала смешивают с 75 *г* K_2CO_3 в стальном тигле с верхним диаметром 6 *см* и с высотой 6 *см*, снабженным хорошо закрывающейся крышкой. Этот тигель вносят в более крупный, также покрытый крышкой защитный тигель из шамота или графита, и промежутки между обоими тиглями наполняют древесным углем (внизу порошком, сверху кусочками). Сначала тигли нагревают в течение 1 часа до умеренного красного каления, чтобы двуокись углерода могла в полной мере выделиться через пока еще пористую массу, затем в течение 1 часа их нагревают до высшей температуры, которая может быть достигнута в печи, отапливаемой коксом или газом (около 1000°). Уже при взаимодействии с восстановительными газами многие соединения металлов, сопровождающих в руде земельные металлы, переходят в нерастворимые впоследствии низшие окислы (марганца, титана) или в металлы (олово, железо). Смеси дают охладиться, разбивают сплавленную лепешку, которая в большинстве случаев легко отделяется сплошным куском, и выдерживают на нагревательной плитке измельченный материал приблизительно с 1 *л* горячей воды при частом перемешивании до наступления полного его разложения. После приблизительно часового оседания нерастворившегося остатка стоящую над ним жидкость сливают сифоном, и она становится совершенно прозрачной после просасывания ее через толстый слой фильтрующих волокон. Прозрачный раствор ниобата или танталата калия до тех пор обрабатывают в двухлитровом стакане концентрированным раствором NaOH при помешивании, пока не закончится образование нового осадка. Кристаллическому осадку (натриевой соли) дают осесть, декантируют с него маточный раствор, так как незначительное содержание в этом растворе тантала или ниобия не окупает его дальнейшей переработки, и промывают осадок методом декантации 10%-ным раствором едкого натра. После этого его суспендируют в 1 *л* кипящей воды и обрабатывают при сильном помешивании умеренным избытком разбавленной соляной кислоты. Образующийся хлопьевидный осадок кислоты земельного элемента осаждают до конца путем нагревания на нагревательной плитке в течение часа, после чего можно слить большую часть маточного раствора при помощи сифона. Осадок земельных кислот многократно промывают порциями по 500 *мл* 1%-ного раствора NH_4NO_3 и отсасывают.

II. КИСЛОТНОЕ ПЕРЕВЕДЕНИЕ В РАСТВОР

При работе в лабораторном масштабе сплавляют, например, 10 *г* тонкорастертой в порошок руды или концентрата с 100 *г* $KHSO_4$ при не очень высокой температуре в накрытом крышкой фарфоровом или лучше кварцевом тигле до тех пор, пока не образуется возможно более прозрачная желтая или бурая расплавленная масса. При более значительной продолжительности процесса может оказаться необходимым возместить потери SO_3, наступившие вследствие испарения, добавлением нескольких капель концентрированной H_2SO_4, которые осторожно вносят пипеткой в немного охлажденную смесь. О наступившей необходимости такого возмещения реактива, переводящего руду в раствор, можно заключить по тому, что первоначально легкоподвижный расплав становится в результате выделения более тугоплавкого нейтрального K_2SO_4 вязким. После окончания переведения массы в жидкое состояние ее охлаждают и, выливая ее из тигля на чистую керамическую плитку, дают затвердеть, растирают в тонкий порошок, всыпают приблизительно в 800 *мл* воды и нагревают эту смесь в течение нескольких часов при перемешивании до тех

пор, пока продукт не распадется окончательно. Для полноты гидролиза кислот земельных элементов смесь кипятят при пропускании SO_2, дают отстояться осадку и отбрасывают декантированную жидкость. Осадок перемешивают и декантируют несколько раз с 1%-ной уксусной кислотой или с сернистой кислотой. При этом калий, железо и марганец в значительной степени вымываются из осадка. Путем дальнейшей обработки раствором полисульфида аммония можно отмыть часть олова и вольфрама. После этого остаток суспендируют в большом стакане в приблизительно десятикратном количестве по его объему 5%-ной H_2O_2 и добавляют несколько миллилитров концентрированной H_2SO_4. Кислоты земельных элементов сравнительно быстро растворяются, если суспензия при комнатной температуре будет подвергнута в течение некоторого времени усиленному перемешиванию. Раствор отфильтровывают от нерастворившегося остатка (кремневая кислота, нерастворившаяся руда), восстанавливают раствор перекисных соединений путем пропускания через него SO_2, причем иногда при этом уже выпадают кислоты земельных элементов, удаляют кипячением SO_2 и осаждают при нагревании аммиаком. Осадок многократно промывают раствором NH_4NO_3 и отсасывают.

III. ФТОРИДНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

Для предварительного разделения ниобия и тантала может послужить метод, предложенный еще Мариньяком. Осажденный, хорошо промытый и подвергнутый отсасыванию остаток земельных кислот, не допуская их старения, растворяют в возможно малом избытке концентрированной фтористоводородной кислоты.

а) В случае материала с высоким содержанием тантала для получения Ta_2O_5 поступают следующим образом. К раствору во фтористоводородной кислоте на каждые 5 *г* безводной Ta_2O_5 добавляют 3 *г* растворенного KF (теоретически 2,63 *г*):

$$\underset{220,88}{\tfrac{1}{2}Ta_2O_5} \longrightarrow \underset{275,88}{TaF_5} + \underset{116,20}{2KF} = \underset{392,08}{K_2TaF_7}$$

Первые кристаллы K_2TaF_7, выпавшие после некоторого стояния, отфильтровывают и перекристаллизовывают из горячей воды, немного подкисленной HF (растворимость 0,5 *г* на 100 *г* воды при 20°). Наряду с платиной для изготовления посуды могут быть применены также серебро и винидур (см. также раздел «Соединения фтора»). Перекристаллизованную соль нагревают с избытком H_2SO_4 в платиновой чашке до полного удаления HF. Оставшуюся кислую массу переносят в большой стакан, разбавляют ее значительным количеством воды, добавляют аммиака до неисчезающего запаха и дают танталовой кислоте осесть при нагревании. Затем осадок танталовой кислоты несколько раз промывают при нагревании 1%-ным раствором NH_4NO_3 и декантируют жидкость с осадка. Для переведения кислоты в чистую пятиокись ее подвергают отсасыванию, высушиванию и прокаливанию в фарфоровых тиглях. Прокаленную пятиокись для удаления незначительных приставших к ней количеств щелочи перетирают во влажном состоянии в ступке и многократно кипятят с 2%-ным раствором соляной кислоты, добавляют аммиака до щелочной реакции, декантируют через фильтр, промывают 2%-ным раствором NH_4NO_3 и снова прокаливают. Полученная таким путем Ta_2O_5 отличается значительной чистотой.

б) Для того чтобы переработать на Nb_2O_5 смесь земельных кислот, содержащую значительное количество ниобия, свежий осадок растворяют непосредственно после ее осаждения в возможно меньшем избытке фтористоводородной кислоты и подвергают K_2TaF_7 фракционированному осаждению действием KF, добавленного сначала в недостаточном количестве. На 1 *г* смеси безводных окислов добавляют 0,25 *г* KF, после чего упаривают раствор до объема около 7 *мл* на каждый грамм пятиокиси. Выделившиеся при охлаждении и стоянии иглы K_2TaF_7 удаляют. Путем постепенного добавления дальнейших количеств KF из расчета по 0,75 *г* на каждый грамм исходного количества пятиокиси и путем постепенного упаривания из жидкости выделяют дополнительные количества кристаллов, из которых первые состоят еще главным образом из игл K_2TaF_7, а дальнейшие содержат все большие и большие количества агрегатов K_2NbF_7, смешанных с K_2NbOF_5 и имеющих вид бугорков. Последние выделяющиеся кристаллы перекристаллизовывают многократно из воды, причем к насыщенным при кипячении растворам добавляют несколько капель раствора K_2CO_3 до совсем слабой щелочной реакции, после чего жидкость подвергают кипячению. Незначительные количества тантала выделяются при этом в виде основной соли $2K_2TaF_7 \cdot Ta_2O_5$ и их отфильтровывают. Из фильтрата выкристаллизовывается сравнительно чистый $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в виде листочков (растворимость 7,7 *г* в 100 *г* воды при 20°). Этот фторид можно еще перекристал-

лизовать из н. соляной кислоты, в которой он хорошо растворим, причем добавление незначительного количества KF способствует лучшей кристаллизации этой соли. Наконец, самый чистый оксифторид превращают в Nb_2O_5 таким же методом упаривания с H_2SO_4, осаждения аммиаком, промывания раствором NH_4NO_3, прокаливания и растворения в соляной кислоте, какой был выше описан для Ta_2O_5 (метод IIIа). Получают продукт еще не вполне свободный от примеси тантала (он содержит еще около 2% тантала) и почти всегда—титан, так как последний совместно с ниобием накопляется в конечных щелоках фторидной кристаллизации, а кристаллические соединения $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ и $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ изоморфны друг другу. В техническом масштабе удаление тантала при кристаллизациях ниобиевых соединений удается лучше (Балке).

IV. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Из сырой пятиокиси ниобия или из смеси окислов, содержащей значительное количество ниобия, в которой соотношение $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ не больше 1 : 4, как, например, из маточных растворов ниобиевых соединений при фторидном методе разделения, может быть выделена очень чистая пятиокись ниобия следующим образом.

Осажденные гидроокиси в количестве, соответствующем приблизительно 20 *г* безводной пятиокиси, еще во влажном состоянии многократно обрабатывают новыми порциями по 200 *мл* раствора, состоящего из 2 н. HCl и 5%-ного дигидрата щавелевой кислоты. Каждый раз смесь нагревают в течение нескольких часов на водяной бане при помешивании до 60—70° и затем с осадка декантируют жидкость. В нерастворившемся остатке содержится значительная часть тантала; в нем остаются в обогащенном количестве и соединения титана и вольфрама. В раствор переходит почти чистый ниобий, всегда в сопровождении олова. Объединенные растворы упаривают досуха и прокаливают для разрушения щавелевой кислоты. Остаток после прокаливания содержит чистую Nb_2O_5 с примесью лишь 1% Ta_2O_5 и, кроме того, незначительное количество щелочных металлов из исходного материала.

Подвергая эту уже довольно чистую Nb_2O_5 в виде переосажденной гидроокиси еще раз подобной же операции выщелачивания, получают практически не содержащую примеси тантала пятиокись ниобия.

V. ОЧИСТКА ПУТЕМ ПЕРЕВЕДЕНИЯ В ХЛОРИДЫ

а) Из предварительно очищенных препаратов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 могут быть удалены титан и олово путем переведения в хлориды и последующего экстрагирования и отгонки. Этот метод, впрочем, в своем применении ограничен только небольшими перерабатываемыми количествами.

1 *г* пятиокиси помещают, как это было указано при описании получения $NbCl_5$ (или $TaCl_5$) на стр. 599, с 4 *мл* CCl_4 в обычную трубку для запаивания, из которой нет необходимости откачивать воздух, и хлорирование проводят при нагревании до 250—300°. После этого трубку вскрывают и экстрагируют состоящий из $NbCl_5$ осадок 5 раз путем встряхивания каждый раз с 5 *мл* CCl_4 и последующего декантирования. При быстрой работе не требуется особой защиты от действия внешнего воздуха. $TiCl_4$ и $SnCl_4$ чрезвычайно легко растворяются в CCl_4, между тем как пятихлористое соединение менее легко и медленнее переходит в раствор (<10 *мг* хлорида на 1 *мл* CCl_4) и поэтому при действии воды они переходят в окислы. Содержание титана и олова в этих окислах снижается для каждого из них до $\leqq 0{,}05\%$, если перед экстракцией было произведено полное хлорирование.

б) Вместо того чтобы экстрагировать $TiCl_4$ и $SnCl_4$, их можно также удалять из продукта хлорирования путем возгонки в вакууме при 0,1 *мм* рт. ст. и 200°. При этом пентахлориды возгоняются только на короткое расстояние внутри стеклянной трубки до несколько более холодного места, между тем как $TiCl_4$ и $SnCl_4$ улетучиваются до такой степени, что пятиокиси после этого содержат меньше чем 0,05% TiO_2 и SnO_2.

в) Для очистки Nb_2O_5 (но не Ta_2O_5) пригоден, кроме того, следующий удачно осуществляемый метод, имеющий перед описанным выше то преимущество, что его можно применять по отношению к более значительным количествам вещества.

Более значительные количества титана отделяют от ниобия путем предшествующего гидролиза, например при кислотном переведении руды в раствор так, что в этом случае приходится иметь дело самое большее с содержанием в Nb_2O_5 приблизительно 3% TiO_2. Для отделения титана и олова можно исходить из следующих стадий переработки: а) из восстановленного действием SO_2 раствора перекисей, б) из раствора комплексных соединений со щавелевой, соответственно, с винной кислотой, из водной суспензии гидрата пятиокиси

ниобия, г) из раствора, соответственно, суспензии продуктов хлорирования в соляной кислоте.

Раствор, соответственно, суспензию доводят до объема, соответствующего концентрации не более высокой, чем 4 *г* или лучше 2—3 *г* Nb_2O_5 на 100 *мл* воды, и насыщают ее газообразным хлористым водородом при охлаждении льдом и при помешивании, как это подробно было описано на стр. 553 для $(NH_4)_2TiCl_6$. Взятые в реакцию суспензии, так же как и выпадающие во время пропускания газообразного HCl гидраты окислов, образуют прозрачный раствор при достижении насыщения хлористым водородом, а иногда лишь после дальнейшего пропускания HCl и перемешивания. Продолжительность этой операции достигает приблизительно 3 час. на 100 *мл*. Затем к каждым 100 *мл* добавляют 4 *г* твердого NH_4Cl и перемешивают смесь еще дальше в течение около $^1/_2$ часа. После этого выпадают $(NH_4)_2TiCl_6$ и $(NH_4)_2SnCl_6$ до предела их растворимости (0,5 *мг* титана, соответственно, 0,4 *мг* олова в 100 *мл* воды). После фильтрования через стеклянный пористый фильтр № 3 (лучше, если он будет охлаждаться льдом снаружи) фильтрат разбавляют четырех-пятикратным количеством воды и гидролизуют кипячением. Хорошо отфильтровывающийся гидрат пятиокиси прокаливают до образования пятиокиси.

Выход достигает 70—80% очищенной Nb_2O_5, которая содержит $<0{,}1\%$ TiO_2, соответственно, SnO_2. Потери связаны с изоморфным внедрением $(NH_4)_2NbOCl_5$ в выпадающий в осадок $(NH_4)_2TiCl_6$.

VI. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОСАЖДЕНИЕ ТАННИНОМ

Небольшие количества (приблизительно 1 *г*) очень чистых Nb_2O_5 и Ta_2O_5 получают из соответствующих сырых пятиокисей весьма просто также и путем фракционированного осаждения таннином из растворов их оксалатных комплексных соединений. Этот метод был разработан на основе аналитического метода Шеллера.

ОТДЕЛЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ИОНООБМЕННИКОВ

Разделение ниобия и тантала на ионообменных колонках весьма эффективно, однако методика этого разделения в виде прописи еще не разработана. Из растворов, концентрация которых 9 *M* по отношению к HCl и 0,05 *M* по отношению к HF, могут быть получены препараты ниобия и тантала 99%-ной чистоты.

Свойства. Nb_2O_5: белый, при нагревании желтоватый порошок, нерастворимый в водных растворах кислот, кроме фтористоводородной кислоты; т. пл. 1460°; кристаллизуется в трех различных формах.

Ta_2O_5: белый порошок, нерастворимый в водных растворах кислот, за исключением фтористоводородной кислоты; т. пл. 1800°; кристаллизуется в двух различных формах.

Литература. I. Giles W. B., Chem. News, **99**, 1 (1909). I. VI. Schoeller W. R., The analytical chemistry of Tantalum and Niobium, London, 1937. II. Rohmer R., C. R., **212**, 614 (1941); Brauer G., Z. anorg. Chem., **248**, 1 (1941); Windmaisser F., Österr. Chem. Ztg., **45**, 201 (1942). II. IV. Weinland R. F., Storz L., Z. anorg. Chem., **54**, 223 (1907). II. Vc. Wernet J., Z. anorg. Chem., **267**, 213 (1952). III. Савченко Г. С., Тананаев И. В., ЖПХ, **19**, 1093 (1946); **20**, 385 (1947); Balke C. W., Trans. Electrochem. Soc., **85**, Preprint 3, p. 27 (1944); Hönigschmid O., Wintersberger K., Z. anorg. Chem., **219**, 161 (1934). IV. Schäfer H., Pietruck Ch., Z. anorg. Chem., **264**, 106 (1951). Va. b. Schäfer H., Bayer L., Pietruck Ch., ibid., **266**, 140 (1951). VII. Kraus K. A., Moore G. E., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3855 (1949); Huffman E. H., Iddings G. M., Lilly R. C., ibid., **73**, 4474 (1951).

ОДНООКИСЬ (ЗАКИСЬ) НИОБИЯ [ОКИСЬ НИОБИЯ (II)]

NbO

$$NbO_2 + Nb = 2NbO$$
$$124{,}91 \quad 92{,}91 \quad 217{,}82$$

I. NbO_2 смешивают с металлическим ниобием, взятом в виде, по возможности, мелкого порошка, спрессовывают смесь в небольшие таблетки и нагревают последние в течение 10—20 мин. до 1600—1700° в атмосфере самого чистого аргона или в высоком вакууме. Под таблетки целесообразно подкладывать листовой ниобий; таблетки должны касаться его лишь в немногих точках.

II. NbO может быть также получена путем продолжительного восстановления водородом высших окислов ниобия. При этом существенное значение имеет особенно хорошая предварительная очистка и высушивание водорода. Препарат нагревают при температуре 1300—1750°, проводя весовой контроль. Восстановление 0,5 *г* NbO_2 продолжается при 1350° около 60 час., при 1700°—около 15 час. Наблюдение за восстановлением путем весового контроля пробы имеет важное значение, так как через некоторое время наряду с NbO может образовываться и металлический ниобий, который при неизбежных ничтожных загрязнениях водорода тотчас же переходит в Nb_2N и Nb_2C.

Свойства. Мол. вес 107,92. Серое полуметаллическое вещество; *D* 7,30; кристаллизуется по собственному типу, похожему на тип *B*1 (тип NaCl).

Литература. Brauer G., Z. anorg. Chem., **248**, 1 (1941); Grube G., Kubaschewski O., Zwiauer K., Z. Elektrochem., **45**, 885 (1939); Kubaschewski O., ibid., **46**, 284 (1940).

ДВУОКИСЬ НИОБИЯ [ОКИСЬ НИОБИЯ (IV)] NbO_2

Nb_2O_5 восстанавливают в токе водорода при 1000—1200°

$$\underset{265,82}{Nb_2O_5} + \underset{2,02}{H_2} = \underset{249,82}{2NbO_2} + \underset{18,02}{H_2O}$$

Для восстановления в лодочке 1 *г* пятиокиси требуется затрата 1—2 часов. Весовой контроль весьма целесообразен, так как при длительном нагревании и при более высокой температуре может происходить в небольшой степени дальнейшее восстановление до NbO.

Свойства. Мол. вес 124,91. Черный порошок; *D* 5,9; кристаллизуется по типу *C*4 (тип рутила).

Литература. Brauer G., Z. anorg. Chem., **248**, 1 (1941); Klinger P., Techn. Mitteil., Krupp, Forschungsber., **1939**, S. 171; Grube G., Kubaschewski O., Zwiauer K., Z. Elektrochem., **45**, 885 (1939).

НИОБИАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ТАНТАЛАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Пятиокись ниобия или пятиокись тантала нагревают с NaOH, Na_2CO_3, KOH или K_2CO_3. В зависимости от соотношения взятых в реакцию количеств, от температуры нагревания и от дальнейшей обработки продукта реакции получают различные соли.

I. $NaNbO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $KTaO_3$ (МЕТА-СОЛИ)

$$\underset{265,82\,(441,76)}{Nb_2O_5(Ta_2O_5)} + \underset{106,00}{Na_2CO_3} = \underset{327,82}{2NaNbO_3}\underset{(503,76)}{(2NaTaO_3)} + \underset{44,01}{CO_2}$$

$$\underset{265,82\,(441,76)}{Nb_2O_5(Ta_2O_5)} + \underset{138,21}{K_2CO_3} = \underset{360,02}{2KNbO_3}\underset{(535,96)}{(2KTaO_3)} + \underset{44,01}{CO_2}$$

Пятиокиси хорошо перемешивают с эквивалентными количествами карбонатов щелочных металлов (причем оба компонента смеси необходимо предварительно хорошо высушить) и нагревают в платиновой посуде при 800° до прекращения выделения двуокиси углерода. Это может продолжаться иногда более 24 час. Реакцию можно ускорить нагреванием в вакууме.

Можно также повысить количество карбоната щелочного металла в смеси и после проведения реакции извлечь этот избыток теплой водой, причем мета-соли, как менее растворимые, остаются в осадке. Все же количественное соотношение карбоната и пятиокиси не должно превышать 2 : 1 и температуру реакции не следует повышать более чем до 650°, так как иначе образуется большое количество орто-соли (Na_3NbO_4, Na_3TaO_4) и выход мета-соли снижается.

Более крупные монокристаллы мета-солей можно получить при сплавлении с KF или с KCl.

Свойства. Трудно растворимое в воде вещество; кристаллизуется по типу деформированного перовскита (полиморфная форма).

II. $Na_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (ГИДРАТЫ МЕТА-СОЛИ)

а) $$7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot nH_2O + CO_2 = 6Na_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot nH_2O + Na_2CO_3$$

17,7 *г* 7 $Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ растворяют в 80 *мл* воды, нагретой до 80°. Раствор выливают в подходящую фарфоровую чашку и ставят в вакуум-эксикатор, после чего создают в этом эксикаторе вакуум и вводят в него 158 *мл* двуокиси углерода. Поглощение двуокиси углерода раствором заканчивается через 12 час. После этого раствор упаривают над концентрированной H_2SO_4 до кристаллизации и получают 15 *г* очень хорошо кристаллизующейся соли $Na_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 7H_2O$.

При обработке спиртом растворов, упомянутых при описании методов IV и V, легко растворимых ниобатов калия получают тетрагидрат и дигидрат.

$$K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 4H_2O \text{ и } K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 2H_2O$$

При нагревании до 100° из всех этих гидратов образуется моногидрат. Эта дегидратация в значительной степени обратима. При прокаливании необратимо образуется безводная метасоль.

III Na_3NbO_4, K_3NbO_4 (ОРТО-СОЛИ)

1 моль Nb_2O_5 смешивают точно с 3 молями Na_2CO_3 и нагревают до 700—800°. Экстрагирование или перекристаллизация из воды невозможны. Соли, правда, растворимы, однако из раствора при упаривании кристаллизуются соединения другого рода (например, IV).

IV. От $K_8Nb_6(Ta_6)O_{19} \cdot xH_2O$ до $K_7Nb_5(Ta_5)O_{16} \cdot xH_2O$; от $Na_8Nb_6(Ta_6)O_{19} \cdot xH_2O$ до $Na_7Nb_5(Ta_5)O_{16} \cdot xH_2O$ (ГЕКСА-СОЛИ)

Калиевые соли растворяются легко, натриевые соли трудно растворимы. Для получения калиевых солей Nb_2O_5 или Ta_2O_5 нагревают с избытком KOH или K_2CO_3 (3—10 моля или большее количество на 1 моль пятиокиси) до образования прозрачного жидкого сплава и эту смесь растворяют в воде. Чтобы получить

прозрачные растворы, их часто необходимо отфильтровывать от остатков и от выделившихся продуктов или давать твердым частицам осесть и декантировать с них жидкость. Так, например, при применении KOH и серебряных тиглей осаждение шлама серебра продолжается в течение 12—24 час. Затем прозрачный раствор упаривают в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 до кристаллизации. Величина кристаллов повышается в зависимости от содержания в маточном растворе избытка щелочи или карбоната; этот избыток не должен быть ниже 1%. При перекристаллизации в растворе также должно присутствовать по меньшей мере указанное количество карбоната.

Натриевые соли осаждают в виде кристаллических осадков из растворов калиевых солей путем добавления NaOH, Na_2CO_3 или, особенно полно, при насыщении растворов хлористым натрием. Они образуются в виде осадков также и из растворов комплексных фторидов ниобия и тантала при добавлении едкого натра.

Свойства. Хорошо кристаллизующиеся вещества. Состав, по всей вероятности, является изменчивым в границах определенной области однородности (ср. приведенные предельные формулы). Число молекул кристаллизационной воды $x=16—12$.

Калиевые соли очень легко растворимы; их растворимость зависит от содержания в растворе K_2CO_3 и сильного положительного температурного коэффициента. Натриевые соли трудно растворимы, в особенности в присутствии избытка ионов натрия.

V. $7K_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot xH_2O$

При кристаллизации путем медленного упаривания растворов гексаниобата калия, не содержащего избытка K_2CO_3 или содержащего избыток, меньший чем 1%, образуется соль $7K_2O \cdot 6Nb_2O_5$ с 27—32 молями воды. Ее можно также осадить спиртом из более концентрированных растворов гексаниобата, содержащих более 10% растворенной соли.

Соль легко выделяет кристаллизационную воду и образует низшие гидраты при 100°, например пентагидрат или тетрагидрат, а при 150°—дигидрат.

Литература. I.—V. Süe P., Ann. Chimie (11), 7, 493 (1937); Windmaisser F., Österr. Chem. Ztg., 45, 201 (1942).
I. Matthias B. T., Remeika J. P., Phys. Rev., (2) 82, 727 (1951); Wood E. A., Acta crystallogr., 4, 353 (1951); Quill L. L., Z. anorg. Chem., 208, 257 (1932); Süe P., C. R., 198, 1696 (1934).
II. Süe P., C. R., 202, 762 (1936).
IV. Windmaisser F., Z. anorg. Chem., 248, 283 (1941); Schoeller W. R., The analytic chemistry of Tantalum and Niobium, London, 1937; Balke C. W., Trans. Electrochem. Soc., 85, Preprint 3, p. 25 (1944); Jander G., Schulz H., Z. anorg. Chem., 144, 225 (1925).

ПЕРОКСИТАНТАЛОВАЯ (НАДТАНТАЛОВАЯ) КИСЛОТА, ПЕРОКСИНИОБИЕВАЯ (НАДНИОБИЕВАЯ) КИСЛОТА

$HTaO_4 \cdot nH_2O$, $HNbO_4 \cdot nH_2O$

$HTaO_4 \cdot nH_2O$

I. $$\underset{852,36}{2K_3TaO_8} + \underset{294,27}{3H_2SO_4} + \underset{72,08}{4H_2O} = \underset{491,78}{2HTaO_4} + \underset{522,81}{3K_2SO_4} + \underset{204,12}{6H_2O_2}$$

2 *г* K_3TaO_8 растворяют в 150 *мл* воды и сразу смешивают приблизительно с эквивалентным количеством разбавленной H_2SO_4. Образовавшийся осадок сначала подвергают центрифугированию и затем отфильтровывают, после чего промывают небольшим количеством воды спиртом или эфиром.

II. $$\underset{441,76}{Ta_2O_5} + \underset{68,04}{2H_2O_2} = \underset{491,78}{2HTaO_4} + \underset{18,02}{H_2O}$$

Свежеосажденную аммиаком из 10 *г* K_2TaF_7 танталовую кислоту обрабатывают 50 *мл* воды и 50 *мл* 30%-ной H_2O_2. В продолжение нескольких часов танталовая кислота полностью растворяется с образованием прозрачной опалесцирующей жидкости. Эту жидкость обрабатывают равными объемами спирта и насыщенного раствора NaCl. Из прозрачной смеси медленно выделяется осадок надтанталовой кислоты. Его на следующий день отфильтровывают и высушивают спиртом и эфиром.

Свойства. Белое вещество, во влажном состоянии—студенистое, в сухом состоянии имеет вид мелкого порошка. Соотношение Ta: перекисный кислород=1 : 1.

$HNbO_4 \cdot nH_2O$

$$\underset{694,44}{2K_3NbO_8 \cdot \tfrac{1}{2}H_2O} + \underset{294,27}{3H_2SO_4} + \underset{54,06}{3H_2O} = \underset{315,84}{2HNbO_4} + \underset{522,81}{3K_2SO_4} + \underset{204,12}{6H_2O_2}$$

К раствору 2 *г* пероксониобата калия в 50 *мл* воды постепенно добавляют 10 *мл* 2 н. раствора H_2SO_4. Образовавшийся осадок (который легко снова растворяется в избытке серной кислоты; осторожно!) отфильтровывают и промывают по 3—4 раза водой, спиртом и эфиром. Выход плохой; получается лишь около 1 *г* светложелтого порошка надниобиевой кислоты.

Литература. Sieverts A., Müller E. L., Z. anorg. Chem., 173, 297 (1928); Меликов П., Писаржевский Л., ibid., 20, 344 (1899).

ПЕРОКСИТАНТАЛАТ КАЛИЯ, ПЕРОКСИНИОБИАТ КАЛИЯ

K_3TaO_8, K_3NbO_8

$$\underset{441,76}{Ta_2O_5} + 6KOH + \underset{272,16}{8H_2O_2} = \underset{852,36}{2K_3TaO_8} + \underset{198,22}{11H_2O}$$

$$\underset{265,82}{Nb_2O_5} + 6KOH + \underset{272,16}{8H_2O_2} = \underset{676,42}{2K_3NbO_8} + \underset{198,22}{11H_2O}$$

K_3TaO_8

Танталовую кислоту $Ta_2O_5 \cdot aq$ осаждают из раствора танталата (например, из K_2TaF_7) аммиаком, отсасывают и промывают большим количеством воды. К 20 *г* чистейшего KOH, растворенного в 250 *мл* 3%-ной H_2O_2 (из пергидроля), добавляют такое количество студенистого вещества, не подвергшегося старению, которое может раствориться в этом растворе. При охлаждении до 0° выделяются зернистые кристаллы пероксисоединения танталата, которые отсасывают, промывают спиртом и эфиром или высушивают в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4.

Чисто белые кристаллы состава K_3TaO_8. Выход плохой.

$K_3TaO_8 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

5 *г* Ta_2O_5 переводят в растворенное состояние с трехкратным количеством KOH в серебряном тигле. Охладившуюся массу растворяют в 3%-ной H_2O_2 и отфильтровывают от выделившегося серебра. После этого добавляют двадцатикратное по сравнению с теоретическим количество H_2O_2 и производят осаждение таким же объемом спирта. Выпадающую в виде тонкого порошка соль отсасывают и высушивают спиртом и эфиром. Выход составляет 6 *г* чисто белого соединения $K_3TaO_8 \cdot {}^1/_2H_2O$.

$K_3NbO_8 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

I. 1 часть Nb_2O_5 и 8 частей KOH сплавляют в серебряном тигле, полученную массу растворяют в минимальном количестве воды и раствор нагревают с добавлением небольшого количества H_2O_2 в течение короткого времени на водяной бане. Раствор отфильтровывают от примеси черного серебра, добавляют к нему 9—10 молей H_2O_2 и 1 моль Nb_2O_5 и осаждают одинаковым объемом спирта. Промытый спиртом и эфиром воздушно-сухой осадок еще раз растворяют в смеси 3—4 молей H_2O_2 и $^1/_2$ моля KOH на каждый моль взятой в реакцию Nb_2O_5 и снова осаждают $1—1^1/_2$ объемами спирта. Продукт снова высушивают спиртом и эфиром.

II. Можно избежать переведения Nb_2O_5 в растворимое состояние путем ее сплавления и вместо того, чтобы исходить из Nb_2O_5, растворять непосредственно свежеосажденную ниобиевую кислоту или ниобат калия в растворе едкого кали. Дальнейший ход синтеза проводится так же, как указано при описании метода I.

Литература. Sieverts A., Müller E. L., Z. anorg. Chem., 173, 297 (1928); Balke C. W., J. Am. Chem. Soc., 27, 1140 (1905); Balke C. W., Smith E. F., ibid., 30, 1637 (1908); Меликов П., Писаржевский Л., Z. anorg. Chem., 20, 344 (1899).

СУЛЬФИДЫ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

I. ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ИЗ МЕТАЛЛОВ

Ввиду того что системы Nb—S и Ta—S характеризуются существованием фаз с широкими областями однородности, синтез из элементов может вообще привести к любому произвольному составу этих препаратов.

Для того чтобы получить чистые препараты, запаивают в толстостенную эвакуированную кварцевую трубку около 1—3 *г* металлического ниобия или металлического тантала в компактной форме или лучше в виде опилок или порошка вместе с вычисленным для ожидаемого конечного соединения количеством серы, перегнанной в вакууме. Сначала смесь нагревают в течение 4 час. на пламени паяльной горелки и затем нагревают ее еще в течение 3—4 дней при 700° в случае сульфидов ниобия и при 750—800° в случае сульфидов тантала. В каждом случае стараются получить сначала однородный материал с составом, приблизительно соответствующим формулам NbS_2 и TaS_2, чтобы затем путем дальнейшего присоединения серы или путем разложения получить другие препараты. При всех стадиях получения таких препаратов полезно прерывать течение процесса путем охлаждения и подвергать продукт реакции растиранию в порошок и перемешиванию. При достижении более высокого содержания серы (NbS_3—NbS_5, TaS_3—TaS_7) следует нагревать продукт в течение продолжительного времени при 600° и после этого—при 400°.

Низшие сульфиды могут быть получены при превращении соответствующих смесей NbS_2+ +Nb или TaS_2+Ta в гомогенные вещества, для чего необходимо поддерживать температуру 900—1000° и время от времени продолжать промежуточное растирание продукта реакции в порошок. Кроме того, можно частично проводить разложение более высоких сульфидов путем отгонки серы в высоком вакууме. Таким путем из более высоких сульфидов получают при температуре приблизительно 1070° сульфид

$NbS_{1,66}$, при 800—1100°—сульфид TaS_2, при температуре приблизительно в 410°—сульфид TaS_3.

II. ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ИЗ ПЯТИОКИСЕЙ

2—10 *г* Nb_2O_5 или Ta_2O_5 раскладывают рыхлым слоем по длине фарфоровой трубки и нагревают в течение 3—6 час. до 960—1300° в токе H_2S, который, кроме прохождения через очистительную и сушильную установки, необходимо предварительно пропустить через нагретую до 25—35° промывную склянку с CS_2. В этой склянке сероводород смешивается с парами сероуглерода. Воздух из трубки должен быть предварительно тщательно вытеснен, и в дальнейшем необходимо предотвратить его доступ в трубку во время нагревания; H_2S в особенности не должен содержать следов воздуха. Полученные сульфиды после этого очищают от примеси выделившейся в процессе работы серы путем экстрагирования этой примеси сероуглеродом. Полученное соединение ниобия соответствует по составу формуле $NbS_{1,74}$, а соединение тантала—формуле $TaS_{2,0}$. Соединений другого состава, повидимому, по этому методу получить не удается.

Свойства. Темносерый или черный порошок. TaS_2 образован из микроскопически малых листочков; в вакууме в заметной степени не улетучивается до 1100°. TaS_3 представляет собой кристаллическую массу из переплетенных рыхлых волокон; в эту форму непременно переходят при длительном нагревании до 600° в течение 14 суток все другие формы этого соединения. При 650° TaS_3 претерпевает быстрый распад с выделением TaS_2 и растворенной в нем серы.

Соляная кислота и едкий натр не оказывают на сульфиды никакого действия; горячие концентрированные серная и азотная кислоты энергично окисляют их.

В системе Nb—S следует различать две фазы: $NbS_{0,5}$—$NbS_{1,0}$ и $NbS_{1,5}$—NbS_4; в системе Ta—S—4 фазы: $TaS_{0,3}$—$TaS_{1,0}$, $TaS_{1,0}$—$TaS_{1,9}$, TaS_2—TaS_3, TaS_3—TaS_7. *D* $NbS_{0,5}$ 6,7; $NbS_{1,0}$ 5,8; $NbS_{1,7}$ 4,8; $NbS_{2,7}$ 3,9; TaS_2 6,96; TaS_3 5,76.

Литература. Nb—S: Biltz W., Köcher A., Z. anorg. Chem., **237**, 369 (1938); Hönigschmid O., Wintersberger K., ibid., **219**, 161 (1934); Biltz H., Gonder N., Ber. dtsch. chem. Ges., **40**, 4963 (1907).

Ta—S: Biltz W., Köcher A., Z. anorg. Chem., **238**, 81 (1938); Biltz H., Kircher C., Ber. dtsch. chem. Ges., **43**, 1636 (1910).

НИТРИДЫ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

I. Лучший метод получения нитридов ниобия и тантала заключается в синтезе их из элементов. Необходимые для реакции металлы должны быть по возможности мелко раздроблены и предварительно очищены путем нагревания в высоком вакууме для удаления газов. Азот необходимо очень хорошо очищать для удаления кислорода и воды. Нагревание очень тонкого порошка должно производиться до 1200°, опилок или компактного металла—до 1300—1500°. Более высокая температура, разумеется, повышает скорость реакции азотирования, однако вообще вследствие конструктивных особенностей аппаратуры ее применение ограничено только тем случаем, когда между клеммами натягивают металлические проволоки, которые нагреваются в атмосфере азота электрическим током.

а) Это азотирование тонких металлических проволок протекает при температурах между 1350—2800° и дает возможность, прежде всего путем применения повышенного давления азота, довести содержание этого элемента в препаратах быстро и надежно до высшего предела, соответствующего формуле NbN. Естественно, что получаемые количества вещества весьма невелики. Препараты с более низким содержанием азота получают путем кратковременного нагревания при невысоком давлении азота, однако их однородность не особенно обеспечена.

б) Металл в порошке подвергают азотированию в лодочке из спекшегося корунда, которую помещают в керамиковую трубку (например, в трубку из высокоглиноземистой массы). Вследствие исключительно высокой чувствительности нитридов к действию кислорода препараты, совершенно свободные от примеси кислорода, можно получить лишь в тех случаях, когда минимальная пористость, которая присуща даже наилучшему керамическому материалу, будет устранена; это достигается тем, что собственно реакционную трубку окружают еще защитной трубкой и если окружающее ее снаружи пространство между трубками также будет заполнено самым чистым азотом. В зависимости от температуры и продолжительности азотирования получают препараты с различным содержанием азота, самое большее до составов, соответствующих формулам NbN и TaN. Для достижения достаточной однородности и высокого содержания азота образцы необходимо периодически охлаждать, вынимать из прибора, перетирать в тонкий порошок, после чего их можно подвергать дальнейшему азотированию.

Препараты с заранее намеченным определенным содержанием азота получают наиболее надежно путем синтеза из однородного высокоазотированного материала и металлического порошка. Соответствующие смеси превращают в однородные продукты путем продолжитель-

ного прокаливания при температуре не ниже 1400° в высоком вакууме или в атмосфере аргона с промежуточным растиранием охлажденного прокаленного продукта.

II. Менее чистый нитрид ниобия можно получить также из пятиокиси путем ее взаимодействия с углеродом и азотом.

$$NbO_2 + 2C + {}^1/_2N_2 = NbN + 2CO$$
$$124{,}91 \quad 24{,}02 \quad 14{,}01 \quad 106{,}92 \quad 56{,}02$$

Хорошо перемешанную смесь NbO_2 с соответствующим количеством беззольного угля нагревают в атмосфере самого чистого азота или NH_3 до 1250°. Полученные таким образом препараты, вероятно, всегда содержат некоторое количество кислорода и углерода.

Этот метод получения нитридов для тантала оказывается совершенно непригодным; получающийся продукт всегда содержит очень значительные количества кислорода и углерода.

Свойства. Темные вещества, имеющие полуметаллический вид; образцы с высоким содержанием азота имеют желтовато-серый или коричневый цвет, а образцы с низким содержанием азота—темносерый цвет. Кислоты на них не действуют. Путем умеренного нагревания при доступе воздуха они могут быть легко количественно переведены в пятиокиси (метод их анализа).

Т. пл. NbN около 2000°, TaN—около 2800°. При температурах выше 1400° становятся значительными величины давления разложения азота.

В системе Nb—N существуют самостоятельные фазы с составами: $NbN_{1{,}00-0{,}89}$, $NbN_{0{,}79-0{,}75}$ и $NbN_{0{,}50-0{,}40}$ *D* 8,4.

Литература. Ia. Rögener H., Z. Phys., **132**, 446 (1952); Moers K., Z. anorg. Chem., **198**, 243 (1931); Becker K., Ebert F., Z. Phys., **31**, 269 (1925).

Ib. Brauer G., Jander J., Z. anorg. Chem., **270**, 160 (1952); Horn F. H., Ziegler W. T., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2762 (1947); Brauer G., Z. Elektrochem., **46**, 397 (1940); Agte C., Moers K., Z. anorg. Chem., **198**, 233 (1931).

II. Friederich E., Sittig L., Z. anorg. Chem., **143**, 308 (1925).

ФОСФИДЫ НИОБИЯ, ФОСФИДЫ ТАНТАЛА
NbP_2, TaP_2, NbP, TaP

Получение фосфидов осуществляется синтезом из элементов, либо синтезом по «методу Фарадея» (см. стр. 60), либо путем нагревания смеси порошка металла с фосфором в тигле из массы К или из спекшегося глинозема. В обоих случаях применяют кварцевые трубки, из которых удален воздух.

$$Nb + P = NbP; \quad Nb + 2P = NbP_2$$
$$92{,}91 \quad 30{,}97 \quad 123{,}88 \quad 92{,}91 \quad 61{,}95 \quad 154{,}86$$
$$Ta + P = TaP; \quad Ta + 2P = TaP_2$$
$$180{,}88 \quad 30{,}97 \quad 211{,}85 \quad 180{,}88 \quad 61{,}95 \quad 242{,}83$$

При применении метода «по Фарадею» ту сторону, где помещен фосфор, нагревают до 450—530°, а ту сторону, где находится металл,—сначала до 750°, а затем до 950—1100°.

При осуществлении метода смешения иногда взрываются трубки, в которые запаяны смеси, в особенности при высоком содержании фосфора в препаратах в тех случаях, когда реакция образования наступает слишком энергично. NbP и TaP могут быть получены также из препаратов с большим содержанием фосфора путем их разложения при 650—800° в высоком вакууме.

Свойства. Вещества от черного до темносерого цвета, сравнительно устойчивые по отношению к реактивам. Энергично взаимодействуют только с концентрированной H_2SO_4. С образцами, отличающимися высоким содержанием фосфора, взаимодействует также и концентрированная HNO_3; щелочные окислительные сплавы разлагают их полностью. *D* TaP_2—8,4; TaP—10,85.

Литература. Zumbusch M., Biltz W., Z. anorg. Chem., **246**, 35 (1941); Reinecke A., Wiechmann F., Zumbusch M., Biltz W., ibid., **249**, 1 (1942).

КАРБИДЫ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

I. а) Наиболее чистые препараты получаются, вероятно, при их синтезе из элементов.

$$Nb + C = NbC; \quad Ta + C = TaC$$
$$92{,}91 \quad 12{,}01 \quad 104{,}92 \quad 180{,}88 \quad 12{,}01 \quad 192{,}89$$

Хорошо перемешанные смеси ниобия или тантала в порошке с возможно более беззольным углем нагревают в вакууме или в атмосфере водорода с применением лодочки из графита. Температура реакции может варьировать между 1400 и 2100°. При применении для нагревания печи с угольной трубкой и тока водорода в качестве защитного газа рекомендуется добавлять в смесь меньшее на 15—25% количество угля, так как остальное количество угля будет при нагревании перенесено в препарат водородом в виде углеводородов из материала угля печи и лодочки.

Дополнительная очистка полученного таким образом порошка карбида может быть достигнута еще по методу спекания (см. метод получения TiN, стр. 559, 570). Предварительное спекание осуществляется на таблетках из порошка карбида, которые для защиты от химических изменений необходимо окружить рыхлым порошком карбида. Это предварительное спекание продолжается около ${}^1/_4$ часа и производится при температуре 2500—3000°. Последующее высокотемпературное спекание в атмосфере аргона при температуре выше 3000° способствует «самоочистке» карбидов в результате испарения содержащихся в них примесей.

б) Для получения небольших количеств кар-

бидов нагревают ниобиевую или танталовую проволоку до температур выше 2500° в атмосфере водорода, к которому добавлено небольшое количество паров углеводородов. При этом азот оказывает столь незначительную помеху для реакции, что в некоторых случаях даже около 80% водорода можно заменить азотом.

В качестве таких углеводородов могут, например, служить толуол, метан, ацетилен. Опасность того, что образующиеся карбиды будут частично обезуглерожены, наступает при снижении в условиях высокой температуры содержания метана в газовой атмосфере приблизительно до $^1/_4$% и содержания ацетилена ниже $^1/_8$%.

II. Простым методом получения карбидов является реакция окислов с углеродом.

$$\underset{124{,}91}{NbO_2} + \underset{36{,}03}{3C} = \underset{104{,}92}{NbC} + \underset{56{,}02}{2CO}$$

$$\underset{441{,}76}{Ta_2O_5} + \underset{84{,}07}{7C} = \underset{385{,}78}{2TaC} + \underset{140{,}05}{5CO}$$

Соответствующие смеси порошков доводят до реакции в молибденовой или угольной лодочке при 1250—2300° в токе водорода. При 2300° рекомендуется проводить реакцию в течение 1 часа. При применении угольных трубок или лодочек можно, как было указано при описании метода I а, брать в реакцию недостаточное количество углерода. Полученные продукты могут быть с успехом дополнительно очищены при помощи процессов спекания, упомянутых при описании метода I а.

Другие методы получения; метод наращивания. Угольную нить нагревают в «реакционной горелке» в парах хорошо очищенного от присутствия газов $TaCl_5$ (в случае ниобия описываемый метод неприменим) путем пропускания тока до температуры выше 2000°. Количество $TaCl_5$ трудно поддается дозировке, так как при избытке хлорида на нити накала образуются свободный металл или низшие карбиды. Во всяком случае возможно и последующее дополнительное карбюрирование при добавлении водорода и паров углеводородов [W. G. Burgers, J. C. M. Basart, Z. anorg. Chem., 216, 207 (1907)]. На вольфрамовых проволоках также может выделяться карбид при 1900—2300° из водорода в качестве газоносителя с небольшим добавлением $TaCl_5(NbCl_5)$ и паров толуола при 10^{-1} *мм* рт. ст.; однако такой карбид будет содержать много свободного металла и должен быть подвергнут дополнительному карбюрированию [K. Becker, H. Ewest, Z. techn. Phys., 11, 148 (1930); K. Moers, Z. anorg. Chem., 198, 243 (1931)]. Согласно патенту [D. Gardner, пат. США 2532295 (1946/50)] пентахлориды могут быть приведены во взаимодействие уже при 600—700° с водородом и с такими углеродистыми соединениями, как, например, CCl_4, CaC_2.

Низшие карбиды.

В большинстве методик их получения ставится цель получения карбидов с предельным составом NbC и TaC. Однако по методу I и при соответствующем направлении реакции также и по описанному методу наращивания удается с таким же успехом получить препараты с более низким содержанием углерода, которые соответствуют низшим карбидным фазам (например, Nb_2C, Ta_2C).

Свойства. Порошок от стального серого до темно-серого цвета; в компактном спекшемся состоянии отличается ярким металлическим блеском, часто с поверхности окрашен в коричневый или желтый цвет побежалости. Устойчив против потери углерода в атмосфере водорода при высоких температурах при условии наличия незначительного содержания углеводородов (см. 1б). По отношению к азоту устойчив приблизительно до 3300°. По отношению к кислороду и воде при нагревании очень чувствителен. Выше 800° наступает быстрое окисление. В высоком вакууме до 3000° испаряется лишь в незначительной степени.

NbC: т. пл. 3500°; D 7,6.

TaC: т. пл. 3900°; D 13,9.

Литература. Ia. Agte C., Moers K., Z. anorg Chem., 198, 233 (1931); Becker K., Ewest H., Z. tech. Phys., 11, 148 (1930).

II. Friedrich E., Sittig L., Z. anorg. Chem., 144, 169 (1925); Agte C., Moers K., ibid., 198, 233 (1931); Ковальский А. Я., Уманский Я. С., ЖФХ, 20, 769 (1946).

ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ, УРАН

Ф. ХЕЙН и И. ДЕНЕРТ

ХРОМ

Cr

I. $$\underset{152,02}{Cr_2O_3} + \underset{53,94}{2Al} = \underset{104,02}{2Cr} + \underset{101,94}{Al_2O_3}$$

Хорошо перемешанные 70 *г* чистой прокаленной Cr_2O_3, 33 *г* мелкозернистого алюминия (или алюминия в порошке) и 25 *г* расплавленного и перетертого в порошок $K_2Cr_2O_7$ приводят во взаимодействие при помощи зажигательной смеси и магниевой ленты в глиняном тигле, дно которого выстлано 10 *г* CaF_2. После охлаждения содержимое тигля разбивают и механически выделяют из него металлические шарики.

Таким образом, получают 99%-ный хром с выходом 50—75%; этот выход при больших загрузках оказывается более высоким, чем при малых.

II. $$\underset{651,04}{2K_2[CrCl_5(H_2O)]} + \underset{72,96}{3Mg} = \underset{104,02}{2Cr} + 3MgCl_2 + 4KCl + 2H_2O$$

$K_2[CrCl_5(H_2O)]$ получают, растворяя 100 *г* $K_2Cr_2O_7$ в возможно меньшем количестве воды, добавляя к раствору 400 *мл* соляной кислоты (*D* 1,124) и постепенно приливая 100 *мл* 80%-ного спирта. Реакция происходит со значительным выделением теплоты. По окончании ее добавляют еще 170 *г* KCl, фильтруют после его растворения, затем выпаривают раствор и обезвоживают массу досуха путем дальнейшего ее нагревания. Фиолетовую массу после этого измельчают и в случае присутствия в ней зеленых частиц последние по возможности удаляют. Полученный таким путем хлорид калия-хрома (III) смешивают с 50 *г* магниевых опилок. Смесь помещают в гессенский тигель, который закрывают крышкой и нагревают до красного каления. Эту температуру поддерживают в течение ½ часа. Однако весь KCl не должен испариться, так как иначе часть хрома сгорит с образованием окиси, которая будет примешена к остатку хрома. После охлаждения тигель разбивают, осколки его и зеленые частицы окиси хрома, образовавшиеся на поверхности серо-черной сплавленной массы, удаляют. Очищенную таким образом массу погружают в воду, где она распадается с образованием порошка. Путем декантации растворимые соли удаляют. Остаток кипятят с разбавленной азотной кислотой, чем достигают удаления избытка магния и образовавшейся MgO.

Образовавшийся $Mg(NO_3)_2$ и избыток кислоты снова удаляют путем декантации, так как фильтрование не приводит к цели вследствие очень мелкого раздробления металла. Оставшийся хром высушивают на водяной бане. Выход около 27 *г*; получается светлосерый микрокристаллический порошок, содержащий 99,6% хрома.

III. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ

Электролиз проводят в стакане, в центре которого в качестве катода подвешена медная проволока, в то время как анодом служит прилегающий к стенкам стакана свинцовый змеевик, в котором для охлаждения циркулирует холодная вода. В качестве электролита пользуются раствором 240 *г* CrO_3, 3 *г* $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ и 8,8 *г* $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$ в 1 *л* воды. Плотность тока должна составлять 0,10 *а* на 1 $см^2$, а напряжение 3,2 *в*. Весьма существенно иметь в виду, что при электролизе электролит не следует перемешивать. Образовавшийся через несколько суток толстый слой хрома можно легко отбить. Для того чтобы в случае надобности удалить водород, скопившийся при выделении хрома в полостях металла, последний нагревают в высоком вакууме до 600°.

IV. Ковкий хром получают из $CrCl_3$ и из кальция в стальной запаянной трубке в атмосфере аргона. Подробности этого метода приведены при описании метода получения титана (стр. 533).

Свойства. Ат. вес 52,01. Компактный хром имеет серебристый блеск, очень тверд и хрупок; самый чистый хром отличается ковкостью.

Т. пл. ~1920° (в вакууме); т. кип. ~2200°. D^{25} 7,138. Кристаллизуется в кубической системе в объемноцентрированной решетке, наряду с этим встречается и гексагональная модификация.

Литература. I. Jander G., Lehrbuch f. d. anorg. chem. Praktikum, 5. Aufl., 1944, S. 188.
II. Funk H., Darst. d. Metalle im Laborator., Stuttgart, 1938, S. 66.
III. Частное сообщение Prof. Grube G., Haraldsen H., Kowalsky E., Z. anorg. Chem., 224, 330 (1935).
IV. Kroll W., Z. anorg. Chem., **226**, 23 (1935).

ДВУХЛОРИСТЫЙ ХРОМ [ХЛОРИД ХРОМА (II)]

$CrCl_2$

I. $CrCl_3 + \frac{1}{2}H_2 = CrCl_2 + HCl$
158,38 *11,2 л* 122,92

Разработанный для восстановления специальный сосуд (рис. 268) из тугоплавкого стекла (2,5 × 50 *см*) из предосторожности прогревают сначала без вещества в вакууме при 500°. Сосуд снабжен резиновой пробкой с двумя отверстиями, через которые пропускают газоотводную трубку *1* и более длинную трубку для ввода газа *2* (диаметром 8 *мм*). В реакционный сосуд вводят путем возгонки при помощи тока газообразного хлора очищенный $CrCl_3$, нагревают до 500° в электрической печи, температуру которой можно измерять термопарой, причем через трубку *2* вводят смесь водорода с HCl (последний должен предотвращать возможность дальнейшего восстановления с образованием хрома). Струи высушенных и очищенных от примеси кислорода газов, из которых каждый пропускают со скоростью 50 *мл* в минуту, соединяют перед поступлением в прибор при помощи Т-образной трубки. Газоотводная трубка *1* присоединена к наполненной $CaCl_2$ осушительной трубке. Для испытания полноты реакции восстановления печь время от времени на короткое время убирают. $CrCl_2$ в чистом состоянии белого цвета. Когда по окончании реакции печь охладится, смесь водорода и HCl вытесняют сухим азотом или двуокисью углерода и трубку, подводящую газ, вытягивают так, чтобы конец ее еще находился в резиновой пробке. Затем реакционный сосуд запаивают около суженного места *3*. Через кран *4*, имеющий канал диаметром 10 *мм*, можно высыпать требуемое количество $CrCl_2$; при этом необходимо позаботиться о том, чтобы $CrCl_2$ все время был окружен сухим, не содержащим кислорода, защитным газом. Этот газ пропускают также через кран *5* и при взятии пробы (особые приборы для отбора проб в атмосфере защитного газа описаны в гл. I, стр. 57—59).

II. $Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2$
52,01 *44,5 л* 122,92

В кварцевую трубку помещают фарфоровую лодочку, наполненную металлическим хромом в виде кусочков величиной с горошину, или,

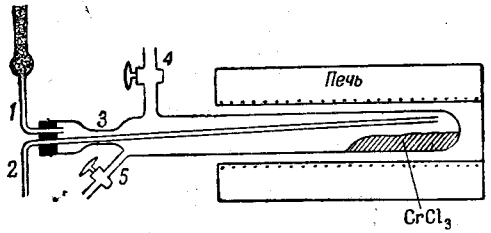


Рис. 268. Получение двухлористого хрома.
1—газоотводная трубка; *2*—трубка для ввода газа; *3*—суженное место; *4*—кран для высыпания $CrCl_2$; *5*—кран для ввода защитного газа.

лучше, в виде порошка. Через трубку пропускают сухой, не содержащий кислорода HCl и ее нагревают до возможно более высокой температуры (1150—1200°). После охлаждения в токе HCl в лодочке оказывается асбестоподобная игольчато-кристаллическая масса двухлористого хрома белого или (если она содержит примеси) серого цвета, которую вследствие ее вязкости очень трудно удалить из лодочки. Между тем препарат необходимо как можно скорее запаять в наполненную азотом или углекислым газом ампулу для хранения, так как иначе под влиянием влаги на воздухе при немедленно происходящей гидратации безводного $CrCl_2$ сразу же происходит также и его окисление. Ввиду высокой точки плавления $CrCl_2$ может случиться, что некоторое количество металла окажется включенным в образовавшийся хлорид и, таким образом, не вступит в реакцию.

Свойства. Светлосерые, почти белые иглы с шелковистым блеском или сплавленная волокнистая масса, очень гигроскопичная. Возгонкой в вакууме можно получить массу чисто белого цвета. Легко растворим в не содержащей воздуха воде с образованием раствора синего цвета. Т. пл. 824°. D_4^{14} 2,751.

Литература. I. Диссертация. Reschke J., Leipzig, 1925, S. 43; Hein Fr., Z. anorg. Chem., **201**, 314 (1931); Ephraim Fr., Helv. chim. Acta, **17**, 291 (1934); Burg A. B. in Audrieth L. F., Inorganic syntheses, v. III, New York—Toronto—London, 1950, p. 150.

II. Koppel J., Z. anorg. Chem., **45**, 361 (1905); Biltz W., Birk E., ibid., **134**, 134 (1924); Fischer W., ibid., 222, 309 (1935); Hecht H., Präparative Anorganische Chemie, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1951, S. 80.

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ХРОМ [ХЛОРИД ХРОМА (III)]

$CrCl_3$

$$2Cr + 3Cl_2 = 2CrCl_3$$
$$104{,}02 \quad 66{,}0\ л \quad 316{,}76$$

Измельченный до крупнозернистого порошка металлический хром (10—20 *г*) помещают в фарфоровую трубку длиной 50 *см* и внутренним диаметром 3 *см*, нагреваемую в горизонтальном положении пламенем паяльной горелки. Существенным является, чтобы эта трубка предварительно была очищена от последних следов воздуха путем пропускания через нее сильного тока совершенно сухого хлора (в течение по меньшей мере $^1/_2$ часа). Только после этого повышают насколько возможно температуру, дают охладиться и затем вытесняют хлор сухой двуокисью углерода. В трубке образуется при сильном увеличении объема $CrCl_3$ в виде блестящих фиолетовых листочков. Для того чтобы предотвратить закупорку трубки в результате сильного увеличения объема вещества, необходимо хром при введении его в трубку распределить на значительном отрезке ее длины.

Для очистки $CrCl_3$ его несколько раз подвергают кипячению с концентрированной соляной кислотой, промывают дестиллированной водой до исчезновения реакции на ион хлора и высушивают при 200—250°.

Другой метод получения. Можно получить $CrCl_3$ путем нагревания $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ в токе CCl_4 до 650° [G. B. Heisig, B. Fawkes, R. Hedin, «Inorganic Syntheses» (W. C. Fernelius), v. II, New York—London, 1946, p. 193].

Свойства. Мол. вес 158,38. Красно-фиолетовые блестящие кристаллические чешуйки. Т. пл. ~1150°. В токе хлора возгоняется. Отличается неизмеримо малой скоростью растворения в воде, кислотах и органических растворителях. При добавлении очень незначительного количества двухлористого хрома $CrCl_3$ быстро переходит в раствор как в воде, так и в спирте.

Литература. Частное сообщение, Hecht H., Greifswald; Hein Fr., Z. anorg. Chem., 201, 314 (1931).

ДВУБРОМИСТЫЙ ХРОМ [БРОМИД ХРОМА (II)]

$CrBr_2$

$$CrBr_3 + \tfrac{1}{2}H_2 = CrBr_2 + HBr$$
$$291{,}76 \quad 11{,}2\ л \quad 211{,}84$$

Отвешенное количество $CrBr_3$ восстанавливают в U-образной трубке при 350—400° в течение 6—10 час. до постоянного веса. Решающим условием успеха этого синтеза является в высшей степени тщательная очистка водорода. Для достижения равномерного нагревания U-образную трубку помещают в асбестовый ящик.

Свойства. Белый, иногда слабожелтый или буроватый порошок. Т. пл. 842°. Растворим в не содержащей кислорода холодной воде и в спирте с образованием раствора голубого цвета. В сухом виде $CrBr_2$ устойчив, а на влажном воздухе очень быстро окисляется. D_4^{25} 4,356.

Литература. Biltz W., Birk E., Z. anorg. Chem., 134, 134 (1924); Fischer W., Gewehr R., ibid., 222, 309 (1935).

ТРЕХБРОМИСТЫЙ ХРОМ [БРОМИД ХРОМА (III)]

$CrBr_3$

$$2Cr + 3Br_2 = 2CrBr_3$$
$$104{,}02 \quad 479{,}50 \quad 583{,}52$$

Порошок хрома, полученный электролитическим методом, распределяют тонким слоем вдоль кварцевой трубки. Над хромом пропускают высушенный над P_2O_5 бром, переносимый током сухого азота или аргона, не содержащего кислорода. В охлажденном смесью льда с поваренной солью приемнике не вошедший в реакцию бром конденсируют. Кварцевую трубку нагревают приблизительно до 1000°, причем сначала при самонакаливании протекает взаимодействие обоих веществ. Через 45—60 мин. продукту реакции дают охладиться в токе того же газа. Черные блестящие листочкообразные кристаллы $CrBr_3$ очищают путем многократного экстрагирования абсолютным эфиром и декантирования с ледяной водой от приставшего к ним $CrBr_2$ и после промывания абсолютным спиртом и эфиром высушивают в вакуум-эксикаторе над P_2O_5.

Свойства. Мол. вес 291,76. Блестящие черные кристаллы, в проходящем свете—зеленые, в отраженном—красные. В воде растворимы лишь при условии добавления солей двухвалентного хрома.

Литература. Диссертация, Reschke J., Leipzig, 1925; Hein Fr., Wintner-Hölder I., Z. anorg. Chem., 201, 319 (1931).

ДВУИОДИСТЫЙ ХРОМ [ИОДИД ХРОМА (II)]

CrJ_2

$$Cr + J_2 = CrJ_2$$
$$52{,}01 \quad 253{,}82 \quad 305{,}83$$

Исходными материалами служат полученный электролитически хром, измельченный до величины просяных зерен, и иод, возогнанный с добавлением KJ (см. стр. 149). Для получения

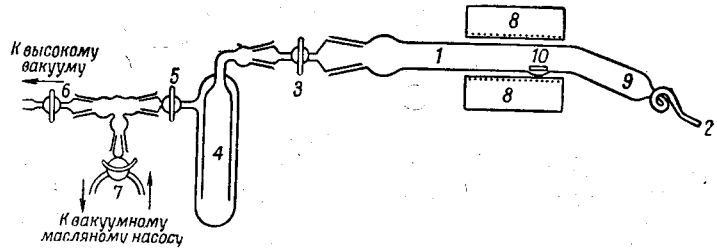
CrJ_2 применяют установку, изображенную на рис. 269. Реакционная кварцевая трубка *1* имеет общую длину приблизительно 56 *см* и внутренний диаметр 2 *см*, а в расширенном конце—2,5 *см*. Справа трубка оканчивается кварцевой спиралью, несколько суженной в конце *2*; противоположным концом она присоединена к пришлифованному колпачку, закрываемому при помощи крана *3*. Охлаждаемая ловушка *4* через кран *5* присоединена, во-первых, к высоковакуумной установке, изолированной при помощи крана *6*, и, во-вторых, при помощи двухходового крана *7* к источнику азота или к масляному вакуумному насосу.

Для нагревания кварцевой трубки в любом месте служит трубчатая электрическая печь *8*.

Сначала в самый крайний конец капиллярной спирали вносят небольшое количество тончайшим образом измельченного хрома, затем в конец трубки *9*, наклоненной немного книзу, вносят некоторое количество иода, на 10% большее по сравнению с теоретически вычисленным для CrJ_2. В выпячивающееся книзу углубление кварцевой трубки вводят фарфоровую лодочку *10* с хромом. После этого ловушку *4* охлаждают до —80° и эвакуируют установку (закрыв кран *7*) до $<0{,}001$ *мм* рт. ст.

Затем в эвакуированную установку пропускают азот, снова эвакуируют ее и повторяют эту операцию 3—4 раза. Закрыв кран *3*, порошок хрома нагревают в спирали горелкой Теклю до светлокрасного каления, чтобы связать последние следы кислорода. После этого трубчатую печь передвигают к лодочке *10* и хром нагревают до 700—850°, причем с обоих концов отверстия печи прикрывают кусками асбестового картона для предотвращения нежелательного излучения теплоты (на рисунке эти куки картона не изображены). По мере того как иод теперь будет медленно диффундировать к хрому, образуется CrJ_2, который осаждается по обе стороны от отверстия печи в виде «кристаллического нароста». Имеющие форму листочков или иголочек красно-бурые или похожие по цвету на иод кристаллы образуются при таком медленном их осаждении в очень красивой форме. В начале присоединения иода образуется равномерно глубоко черный налет на более холодных местах трубки, который, повидимому, состоит из вещества, более летучего, чем CrJ_2, и который при нагревании до более высокой температуры переходит с отщеплением иода в CrJ_2. Сам CrJ_2 не является очень легко летучим соединением, и осаждение образующихся по обе стороны кристаллов не простирается далее чем на 2 *см* от зоны нагревания. Путем постепенного передвижения печи отложившееся кристаллическое вещество перегоняют от того места, где находится хром, чтобы эти отложения не сделались слишком плотными и чтобы было очищено место для нового отгоняемого вещества.

Таким образом, постепенно почти весь иод оказывается введенным в реакцию; одновременно вследствие продолжительного нагревания достигается как бы новая возгонка и благодаря этому образуются прекрасные монокристаллы. Продолжительность такой обработки достигает 8—14 суток; по истечении этого срока при загрузке в 4—5 *г* хрома на дне лодочки все же всегда еще остается некоторое количество не вошедшего в реакцию металла, так как отгонка CrJ_2 из (защитного) сплава протекает лишь весьма медленно. После того как реакция иодирования в той мере, в какой это оказалось возможным закончится, необходимо перед извлечением из прибора CrJ_2 удалить избыток иода. Для этой цели реакционный сосуд присоединяют к высоковакуумному насосу, включив по пути охлажденную до —80° ловушку, как и в начале процесса. При длительном действии насоса иод осторожно удаляют путем нагреваний пламенем горелки (до 250—300°) из реакционной трубки. После окончательного удаления иода продолжают эвакуирование до полного охлаждения кварцевой трубки, после чего отключают установку поворотом крана *3*.



Р и с. 269. Получение двуиодистого хрома.

1—реакционная кварцевая трубка; *2*—суженный конец кварцевой спирали; *3*—кран, соединенный с пришлифованными колпачками; *4*—охлаждаемая ловушка; *5*—кран, соединяющий ловушку с вакуумом и источником азота; *6*—кран, соединенный с высоковакуумной установкой; *7*—двухходовой кран, соединяющий установку с источником азота или масляным насосом; *8*—трубчатая электрическая печь; *9*—конец реакционной трубки *9*; *10*—фарфоровая лодочка с хромом.

Удаление CrJ_2 из реакционной трубки требует большой осторожности, так как это соединение в высшей степени чувствительно к действию воздуха и влаги и, кроме того, как тверд-

дое вещество обладает относительно большой поверхностью. Лучше всего к цели приводит следующий способ. Через кран *3* (рис. 269) в вакуум пропускают азот и в установке создают повышенное давление этого газа. После этого конец кварцевой спирали *2* отламывают и через образующееся отверстие пропускают дальнейший ток азота. Затем шлиф с краном *3* отделяют и на его место, как показано на рис. 270, присоединяют вспомогательную трубку *1*, через которую также пропускают азот. Эта вспомогательная трубка на одном конце снабжена таким же нормальным шлифом, как и

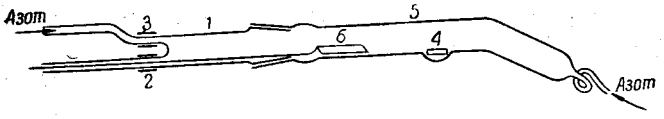


Рис. 270. Перенесение двуиодистого хрома после его получения.

1—вспомогательная трубка; *2*—трубочка, служащая для ввода стержня; *3*—трубочка, служащая для пропускания азота; *4*—фарфоровая лодочка; *5*—реакционная трубка (*1* по рис. 269); *6*—фарфоровая лодочка с отломанной передней стенкой, служащая в качестве лопаточки.

шлиф у крана *3* (рис. 269), а на другом конце переходит в две короткие трубочки *2* и *3*; через трубочку *3* пропускают азот, а через трубочку *2* вводят длинный стеклянный стержень, согнутый на переднем конце в виде крючка. На этом крючке висит более крупная, спереди обломанная с образованием острого края фарфоровая лодочка *6*, подобранная по размерам таким образом, чтобы она могла скользить вдоль по кварцевой трубке. Затем этот «багор», все еще в сильном токе азота, проталкивают через рыхлые агрегаты кристаллов, причем последние попадают главным образом в лодочку. Этому еще помогает осторожное наклонение и постукивание по кварцевой трубке. Заполненную лодочку затягивают назад во вспомогательную трубку, быстро удаляют последнюю из кварцевой трубки и закрывают ее пришлифованным колпачком. В заключение лодочку, содержащую CrJ_2, переводят в пришлифованную трубочку, служащую в качестве сосуда для хранения (см. гл. I, стр. 59), из которой в целях предосторожности еще несколько раз откачивают воздух; наконец, при незначительно повышенном давлении трубочку заполняют азотом. Все эти операции необходимо осуществлять безотлагательно одну за другой.

Свойства. Буро-красные листочки, более тонкие листочки прозрачны, более толстые (в виде корки) часто по окраске напоминают иод. Чрезвычайно чувствительны к действию воздуха и влаги; легко растворимы с образованием раствора светлосинего цвета в воде, не содержащей воздуха. Т. пл. 790—795°. D_4^{20} 5,02$_3$.

Литература. Hein F., Bähr G., Z. anorg. Chem., **251**, 241 (1943).

ГИДРАТ ОКИСИ ХРОМА (III)

$Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$

А-ГИДРАТ ОКИСИ $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$

Этот препарат получают путем осаждения $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ аммиаком. 12 *г* серо-синего $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (получение см. стр. 620) растворяют в 500 *мл* воды и обрабатывают 100 *мл* 2 н. раствора аммиака. После оседания осадка маточный раствор сливают, суспензию отфильтровывают через мембранный фильтр и промывают до удаления примеси NH_4Cl, после чего остаток высушивают на воздухе.

Свойства. Светлосине-зеленый порошок; с разбавленными кислотами образует синие соли типа $[Cr(H_2O)_6]X_3$.

Б-ГИДРАТ ОКИСИ $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$

Этот гидрат окиси образуется при осаждении $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ аммиаком.

При его получении исходят из 12 *г* зеленой соли $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ и поступают так же, как и при получении А-гидрата окиси.

Свойства. Темносине-зеленый порошок; с разбавленными кислотами образует зеленые соли типа $[Cr(H_2O)_4X_2]X \cdot 2H_2O$; в уксусной кислоте этот гидрат окиси в противоположность А-гидрату окиси нерастворим.

II. $2\,CrO_3 + 3C_2H_5OH \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3CH_3CHO + 3H_2O\ (\cdot nH_2O)$

Этот метод позволяет легко получать более значительные количества $Cr(OH)_3$. Для растворения 160 *г* CrO_3 к 2 *л* воды добавляют при сильном перемешивании 8 порций спирта к каждым 10 *мл* с промежутком времени по 5 мин. (осторожно, вытяжной шкаф!). После четырехчасового стояния добавляют подобным же образом еще 80 *мл* спирта. Реакционную смесь после этого кипятят с обратным холодильником в течение 16 час. При этом во избежание толчков необходимо ее помешивать. После этого мелкораздробленный темнокоричневый осадок отсасывают на воронке Бюхнера диаметром 24 *см* и, не промывая, высушивают при 110°. Выход от 145 до 150 *г*. Дополнительные количества (около 30—35 *г*) могут быть выделены из фильтрата при упаривании или в результате того, что содержащая хром

жидкость, являющаяся в данном случае отходом, будет применена для обработки дальнейшей порции вместо воды в качестве растворителя.

Свойства. По этому методу получают, вероятно, в результате незначительного содержания более высоких окислов смолообразный блестящий черный продукт, который отличается более высоким каталитическим действием, чем препарат, полученный путем осаждения.

Литература. I. Hantzsch A., Torke E., Z. anorg. Chem., 209, 73 (1932).
II. Ruthruff R. F., в Fernelius W. C., Inorganic Syntheses, v. II, New York—London, 1946, p. 190.

СУЛЬФИДЫ ХРОМА

CrS, Cr_2S_3

I. $Cr + S = CrS$
52,01 32,07 84,08

$2Cr + 3S = Cr_2S_3$
104,02 96,20 200,22

Получение сульфидов осуществляется путем 24-часового нагревания в электрической печи при 1000° точно вычисленных количеств электролитически выделенного хрома (о получении его см. стр. 614) и очищенной серы в эвакуированных кварцевых запаянных трубочках. Всю серу не удается ввести в реакцию даже при нагревании в течение 3—4 дней с последующим медленным охлаждением. Препарат очищают от присутствия несвязанной серы путем нагревания пламенем горелки Бунзена с одновременным охлаждением пустого кончика запаиваемой трубки. Количество образующейся при этом серы определяют вторичным взвешиванием и на основании полученных таким образом данных вычисляют состав препарата.

Растрескивания кварцевой трубки при охлаждении препаратов с наибольшим содержанием серы удается избежать путем запаивания сосуда, в котором протекает реакция, в более широкую эвакуированную кварцевую трубку.

II. $2CrCl_3 + 3H_2S = Cr_2S_3 + 6HCl$
316,76 66,4 *л* 200,22

Сульфид Cr_2S_3 точно стехиометрического состава можно получить путем нагревания $CrCl_3$ в токе H_2S до 600—650°.

Свойства. Полученные по методу I препараты сульфида хрома имеют металлический вид. При температуре их получения они расплавлены. CrS имеет структуру наиболее плотной упаковки гексагональной системы по типу *B* 8, между тем как при содержании 59,7 атомн. % серы для него была установлена структура по типу *B* 8 с соотношением осей $c/a = 1{,}62_5$. Cr_2S_3, полученный по методу II, представляет собой гексагональные черные листочки, устойчивые по отношению к действию неокисляющих кислот, легко растворимые в HNO_3.

Литература. I. Haraldsen H., Kowalsky E., Z. anorg. Chem., **224**, 331 (1935); Haraldsen H., Neuber A., ibid., **234**, 338 (1937).
II. Rüdorff W., Stegemann E., Z. anorg. Chem., **251**, 390 (1943).

НИТРИД ХРОМА

CrN

I. $Cr + \frac{1}{2}N_2 = CrN$
52,01 *11,4 л* 66,02

Истертый в порошок электролитически полученный хром нагревают в кварцевой или в фарфоровой трубке в токе азота, не содержащего кислорода, в течение 2 час. до 800—900°. После охлаждения продукт перетирают в агатовой ступке и еще раз прокаливают в токе азота в течение 2 час. Конечный продукт обрабатывают соляной кислотой до тех пор, пока больше никакая его доля не будет переходить в раствор и жидкость, следовательно, будет оставаться бесцветной. Черный остаток промывают и высушивают.

II. $CrCl_3 + 4NH_3 = CrN + 3NH_4Cl$
158,38 *88,3 л* 66,02

В тугоплавкой стеклянной трубке длиной около 25—30 *см* прокаливают сначала постепенно, а затем сильно 5—10 *г* безводного $CrCl_3$ в токе NH_3 при помощи длинной горелки со многими отверстиями. Ток NH_3 получают из стального баллона или из приблизительно 300 *мл* концентрированного раствора аммиака путем его нагревания, после чего аммиак высушивают пропусканием через колонку с известью и через большую наполненную CaO U-образную трубку. Тугоплавкая реакционная трубка не снабжена отводной трубкой, так как последняя закупорилась бы возгоняющимся NH_4Cl (проводить реакцию в вытяжном шкафу!). Трубку прокаливают до прекращения возгонки NH_4Cl, затем ей дают охладиться, растирают продукт реакции в порошок и снова прокаливают его в токе NH_3. Выход почти теоретический. При желании удалить из препарата следы $CrCl_3$ его экстрагируют на холоду небольшим количеством разбавленной HCl с добавлением небольшого количества олова, промывают водой, отсасывают и высушивают при 100—120°.

Свойства. Черный, парамагнитный порошок, нерастворимый в кислотах и щелочах. *D* 5,9. Кристаллизуется по типу NaCl.

Литература. I. Briegleb Fr., Geuther A., Liebigs Ann., **123**, 239 (1862); Blix R., Z. phys. Chem., B. **3**, 236 (1929).

II. Biltz H., Biltz W., «Übunsbeispiele aus der unorg. Experimentalchemie», 3 u. 4 Aufl., 1920, S. 20.

ХЛОРИД ГЕКСААКВОХРОМА (III)

$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$

I. $[Cr(OH_2)_6](NO_3)_3 + 3HCl = [Cr(OH_2)_6]Cl_3 +$
$(\cdot 3H_2O)$
400,20 266,50
$+ 3HNO_3$

В раствор 100 *г* нитрата хрома (III) $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ в 100 *мл* воды и 100 *мл* 38%-ной соляной кислоты пропускают при охлаждении льдом высушенный путем пропускания через концентрированную серную кислоту газообразный HCl до прекращения выделения $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$.

Кристаллическую кашеобразную массу быстро отсасывают на большом нуче со стеклянным фильтром и промывают небольшим количеством дымящей соляной кислоты, затем растворяют в 100 *мл* воды и в 100 *мл* дымящей соляной кислоты и снова при охлаждении льдом осаждают газообразным хлористым водородом. По окончании осаждения находящийся над кристаллами зеленоватый раствор сливают и от серо-синего хлорида отмывают путем трехкратного смешивания с ацетоном главное количество приставшей к нему соляной кислоты и зеленого хлорида, которые затем окончательно удаляют на нуче со стеклянным фильтром путем промывания небольшими количествами ацетона. Фильтрат должен под конец отходить совершенно бесцветным. Приставший к кристаллам ацетон удаляют путем промывания абсолютным эфиром. Соль очищают затем в эксикаторе над H_2SO_4 для удаления эфира и влаги. Выход составляет около 72%.

II. $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O = [Cr(OH_2)_6]Cl_3$
266,50 266,50

Раствор 50 *г* зеленого гидрата хлористого хрома в 50 *г* воды кипятят в течение $^1/_2$ часа с обратным холодильником; при этом перемены окраски почти не наблюдается. Затем раствор охлаждают путем погружения колбы в охлаждающую смесь и при периодическом встряхивании пропускают в раствор газообразный HCl. При этом следует позаботиться о частом возобновлении охлаждающей смеси, чтобы температура в реакционной колбе всегда оставалась ниже 0°. Когда жидкость насытится хлористым водородом, дают осесть мелкому выделившемуся порошку на дно и сливают стоящую над ним сине-зеленую жидкость; порошок смывают насыщенной холодной соляной кислотой из колбочки на воронку со стеклянным фильтром, сильно отсасывают и затем перетирают и промывают с ацетоном до тех пор, пока последний уже не будет окрашиваться в желтый цвет. Когда приставший ацетон испарится, сырой продукт растворяют в 20 *мл* воды, если необходимо, фильтруют и пропускают в охлажденный водой синий раствор газообразный HCl до насыщения. Затем пропускание HCl прекращают и ставят раствор в тонкоизмельченный лед; через некоторое время он становится почти бесцветным, причем хлорид выпадает в виде зернистых сине-серых кристаллов. После отсасывания через нуч со стеклянным фильтром эти кристаллы промывают ацетоном и высушивают над H_2SO_4. Выход 12 *г*.

Свойства. Сине-серые кристаллы; на воздухе сильно расплываются, растворимы в воде с образованием сине-фиолетового раствора; легко растворимы в спирте, нерастворимы в ацетоне.

Литература. I. Hantzsch A., Torke E., Z. anorg. Chem., 209, 72 (1932).
II. Werner A., Gubser A., Ber. dtsch. chem., Ges., 34, 1591 (1901).

ХЛОРИД ХЛОРОПЕНТААКВОХРОМА (III)

$[CrCl(OH_2)_5]Cl_2 \cdot H_2O$

а) $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl + H_2SO_4 + H_2O =$
$(\cdot 2H_2O)$
266,50 98,09
$= [CrCl(OH_2)_5]SO_4 + 2HCl$
$(\cdot 3H_2O)$
327,70

б) $[CrCl(OH_2)_5]SO_4 + 2HCl = [CrCl(OH_2)_5]Cl_2 +$
$(\cdot 3H_2O)$ $(\cdot H_2O)$
327,70 266,50
$+ H_2SO_4$

а) ПОЛУЧЕНИЕ $[CrCl(OH_2)_5]SO_4 \cdot 3H_2O$

Раствору 26,8 *г* зеленого гидрата хлорида хрома $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl \cdot 2H_2O$ в таком же количестве воды дают постоять в течение 24 час. при комнатной температуре и затем добавляют 10 *г* концентрированной H_2SO_4, которая сначала была разбавлена 4 *мл* воды. Сульфат быстро выделяется в виде светлозеленых табличек.

б) ПОЛУЧЕНИЕ $[CrCl(OH_2)_5]Cl_2 \cdot H_2O$

К охлажденному до 0° эфиру приливают при пропускании тока сухого HCl концентрированный водный раствор сульфата, охлажденный до 0°. Выход превышает 87%.

Свойства. Светлозеленый микрокристаллический, очень гигроскопичный порошок, легко растворимый в воде, спирте и ацетоне. От своих изомеров он отличается растворимостью в смеси одинаковых объемов

эфира с дымящей соляной кислотой. В насыщенном хлористым водородом эфире нерастворим.

Литература. a) Weinland R. F., Schumann Th., Ber. dtsch. chem. Ges., **40**, 3094 (1907). b) Gutiérrez de Celis M., An. Soc. esp. Fis. Quim., **34**, 553 (1936); C., **1936**, II, 1874.

ХЛОРИД ГЕКСАММИН ХРОМА (III), НИТРАТ ГЕКСАММИНХРОМА (III)

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$

I. Эти препараты получают в результате самоокисления аммиачного раствора соли двухвалентного хрома, содержащего NH_4Cl.

Приготовляют раствор соли двухвалентного хрома, как указано при описании синтеза препарата родохлорида хрома (см. стр. 625), и перекачивают этот раствор без доступа воздуха в склянку, содержащую смесь 525 *г* NH_4Cl и 540 *г* раствора NH_3 (*D* 0,91), причем сосуд должен быть наполнен жидкостью почти доверху. Сосуд тотчас же закрывают пробкой, снабженной газоотводной трубкой, заканчивающейся под уровнем воды, и ставят этот сосуд на время до прекращения выделения водорода (около 18—24 час.) в холодную воду. Выделяющийся на нерастворившемся NH_4Cl в твердом виде $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, а также соль, растворенную в жидкости, перерабатывают затем отдельно друг от друга.

Красный раствор сливают и обрабатывают равным объемом 95%-ного спирта. Выделившийся через несколько часов хлорид декантируют спиртом, отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают на воздухе. Затем его растворяют в тепловатой воде и фильтруют в хорошо охлажденную азотную кислоту *D* 1,39); $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ выделяется в виде длинных желтых игл. Осадок декантируют несколько раз с азотной кислотой, затем со смесью 1 объема азотной кислоты с 2 объемами воды, после чего его отфильтровывают, отмывают спиртом кислоту и высушивают осадок на воздухе.

NH_4Cl, содержащий лютеосоль хлорида, обрабатывают несколько раз порциями по 150 *мл* воды комнатной температуры до тех пор, пока вытяжки не будут окрашены лишь в желтый цвет. Их обрабатывают при хорошем охлаждении равным объемом азотной кислоты (*D* 1,39), причем тотчас же или через несколько часов выделяются желтые иглы, которые обрабатывают, как было указано выше. Общий выход составляет 35—40 *г*.

Для очистки соль растворяют в возможно меньшем количестве холодной воды, фильтруют в разбавленную азотную кислоту [1 объем азотной кислоты (*D* 1,4) и 2 объема воды], промывают кристаллы спиртом и высушивают на воздухе.

II. $$\underset{158,38}{CrCl_3} + \underset{102,18}{6NH_3} = \underset{260,56}{[Cr(NH_3)_6]Cl_3}$$

$$\underset{260,56}{[Cr(NH_3)_6]Cl_3} + \underset{189,06}{3HNO_3} = \underset{340,22}{[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3} + 3HCl$$

Благодаря присутствию $NaNH_2$ в качестве катализатора удается избежать одновременного образования $[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$.

В хорошо действующем вытяжном шкафу в сосуд Дьюара емкостью 1 *л* наливают около 800 *мл* жидкого NH_3 и добавляют к нему 0,5 *г* чистого металлического натрия и 0,2 *г* $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (можно воспользоваться обыкновенным литровым химическим стаканом, поставленным в более широкий стакан емкостью 1,5 *л*). После того как синяя окраска раствора натрия в NH_3 исчезнет, к раствору добавляют порциями по 2 *г* в течение 1—2 час. 50 *г* $CrCl_3$ (почти 0,3 моля). Затем, после осаждения бурого осадка, прозрачную жидкость, стоящую над осадком, декантируют или вытесняют через сифон.

Остаток переносят в большую чашку и оставляют стоять, временами помешивая его до тех пор, пока не пропадет запах NH_3 и пока не останется желтый, блестящий, легко пересыпающийся порошок. Выход сырого $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$— почти количественный: он составляет 80 *г*.

Для очистки сырой продукт быстро растворяют в смеси 10 *мл* концентрированной соляной кислоты с 150 *мл* воды при 40°. После фильтрования раствор тотчас же обрабатывают 50 *мл* концентрированной азотной кислоты; при этом выпадает чистый $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$. Когда жидкость охладится до комнатной температуры, желтую кристаллическую соль отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной дестиллированной водой, к которой добавлено немного HNO_3, затем спиртом и, наконец, эфиром. Продукт высушивают в вакуум-эксикаторе, предохраняя от действия света, и сохраняют в банке коричневого стекла. Выход 80 *г* (75%).

Синоним. Лютеохлорид хрома, соответственно лютеонитрат хрома.

Свойства. Хлорид, как и нитрат, образует оранжево-желтые кристаллы, которые при комнатной температуре лишь умеренно растворимы в воде (1 часть нитрата в 40 частях воды). При добавлении азотной кислоты растворимость соли в значительной степени понижается. Все соли комплекса $[Cr(NH_3)_6]$ чувствительны к свету также и в сухом состоянии. В растворе они разлагаются медленно, при кипячении—быстрее,

с выделением гидроокиси хрома. При нагревании с концентрированной соляной кислотой образуется $[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$.

Литература. I. Jörgensen S. M., J. prakt. Chem., 30, 2 (1884).
II. Oppegard A. L., Bailar J. C., jr., в Audrieth L. F., Inorganic Syntheses, v. III, New York—Toronto—London, 1950, p. 153.

ХЛОРИД ХЛОРОПЕНТАММИНХРОМА (III) $[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$

I. Эта соль получается при действии жидкого NH_3 на $CrCl_3$.

Сухой $CrCl_3$ (8 *г*) всыпают в жидкий NH_3. При нагревании до точки кипения NH_3 начинается реакция, причем $CrCl_3$ переходит в красный продукт. После испарения избытка NH_3 остаток растирают с 30 *мл* ледяной воды, отсасывают и промывают небольшим количеством холодной воды до тех пор, пока фильтрат не начнет стекать окрашенным в красный цвет. Из фильтрата при прибавлении концентрированной азотной кислоты выделяется $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ (см. стр. 621). Выход около 7 *г*.

Красный остаток, состоящий из $[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$ кипятят с концентрированной соляной кислотой, после охлаждения смешивают с водой, отсасывают и промывают небольшим количеством холодной воды. Затем его как можно скорее растворяют в 400—500 *мл* воды, имеющей температуру 50°, подкисленной несколькими каплями H_2SO_4. Раствор затем тотчас же отфильтровывают через большой складчатый фильтр и обрабатывают равным объемом концентрированной соляной кислоты. Выпадающую в виде красивых красных кристаллов соль через час отсасывают, промывают наполовину разбавленной соляной кислотой, затем спиртом и высушивают в эксикаторе. Выход около 5 *г*.

II. Ту же соль можно получить и из родохлорида путем кипячения с соляной кислотой.

Для этого поступают так же, как описано ниже при получении родохлорида хрома (см. стр. 625), однако после пропускания кислорода всю смесь кипятят в течение нескольких минут с 2,5 раза бо́льшим по объему количеством концентрированной соляной кислоты; при этом выделяется $[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$.

После охлаждения стоящую над кристаллами жидкость сливают, и из нее через 24 часа выделяется дополнительное количество пурпуреохлорида хрома в смеси с NH_4Cl. Разбавленной соляной кислотой отмывают NH_4Cl, промывают кристаллы спиртом и высушивают их в эксикаторе. Выход около 45 *г* из 60 *г* $K_2Cr_2O_7$.

Очистку производят, как по методу I, путем растворения в подкисленной H_2SO_4 воде с прибавлением соляной кислоты.

Синоним. Пурпуреохлорид хрома.

Свойства. Мол. вес 243,54. Карминово-красные кристаллы; при 16° в 100 *г* воды растворяется 0,65 *г* этой соли. В водных растворах уже при умеренном нагревании наступает переход в аквосоединение с образованием $[Cr(OH_2)(NH_3)_5]Cl_3$. $D_4^{15,5}$ 1,687. Кристаллизуется по типу V_h^{16}.

Литература. I. Christensen O. T., Z. anorg. Chem., 4, 229 (1893); Biltz H., Biltz W., Übungsbeispiele a. d. unorg. Exp. chemie, 3 u 4 Aufl., 1920, S. 176.
II. Christensen O. T., J. prakt. Chem., 23, 57 (1881).

СУЛЬФАТ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНХРОМА (III), ХЛОРИД ТРИЭТИЛЕНДИАМИНХРОМА (III), РОДАНАНИД ТРИЭТИЛЕНДИАМИНХРОМА (III) $[Cr\ en_3]_2(SO_4)_3$ $[Cr\ en_3]Cl_3 \cdot H_2O$, $[Cr\ en_3](SCN)_3 \cdot H_2O$

а) ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗВОДНОГО СУЛЬФАТА ХРОМА (III)

$$\underset{716,59}{Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} = \underset{392,22}{Cr_2(SO_4)_3} + 18H_2O$$

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ нагревают в течение многих суток до 100—110°. Образовавшийся комковатый продукт через 2—3 суток растирают в порошок и затем снова подвергают высушиванию. Полное обезвоживание можно считать достигнутым, когда порошок больше не растворяется в воде.

б) ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗВОДНОГО ЭТИЛЕНДИАМИНА

Ввиду того что безводный этилендиамин разрушает корковые и резиновые пробки, при его получении необходимо пользоваться стеклянной посудой со шлифами. 500 *г* NaOH и 875 *мл* продажного гидрата этилендиамина нагревают в продолжение ночи при помощи паровой бани. Из двух образующихся при этом слоев верхний декантируют и обрабатывают в течение нескольких часов новыми 150 *г* NaOH, снова сливают и перегоняют. Т. кип. 116—117° (760 *мм* рт. ст.). Выход почти количественный. Таким путем можно обезводить также и пропилендиамин.

Полученный таким путем этилендиамин еще содержит незначительное количество воды. С абсолютно сухим этилендиамином взаимодействие $Cr_2(SO_4)_3$ протекает лишь весьма медленно.

в) ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА ТРИЭТИЛЕНДИАМИНХРОМА (III)

$$\underset{392,22}{Cr_2(SO_4)_3} + 6\underset{360,66}{H_2N \cdot C_2H_4 \cdot NH_2} = \underset{752,88}{[Cr\ en_3]_2(SO_4)_3}$$

В конической колбе емкостью 300 *мл*, к которой пришлифован обратный холодильник, нагревают на паровой бане 49 *г* $Cr_2(SO_4)_3$ с 50 *мл* обезвоженного этилендиамина. Через час, а часто и раньше, сульфат начинает утрачивать свой яркозеленый цвет и характер порошка. Если этого не произойдет даже через несколько часов, то наступления начала реакции достигают путем прибавления капли воды. Начиная с этого времени колбу время от времени необходимо встряхивать для приведения во взаимодействие не изменившегося еще $Cr_2(SO_4)_3$ с амином, пока, наконец, не образуется коричневая твердая масса, которую оставляют на ночь на паровой бане. После охлаждения оранжево-желтую массу извлекают шпателем, измельчают в порошок, промывают спиртом и высушивают на воздухе. Выход 89 *г*, т. е. 95% из расчета на взятый в реакцию $Cr_2(SO_4)_3$.

г) ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРАТА ХЛОРИСТОГО ТРИЭТИЛЕНДИАМИНХРОМА (III)

$$[Cr\,en_3]_2(SO_4)_3 + 6HCl = 2[Cr\,en_3]Cl_3 + 3H_2SO_4$$
$$(\cdot 3{,}5H_2O)$$
752,88 218,82 803,56

32 *г* $[Cr\,en_3]_2(SO_4)_3$ растворяют в разбавленной соляной кислоте (5 *мл* концентрированной соляной кислоты и 30 *мл* воды) при 60—65° и раствор быстро отсасывают на воронке Бюхнера. К фильтрату при помешивании и охлаждении льдом добавляют 27 *мл* концентрированной соляной кислоты; при этом выделяется хлорид $[Cr\,en_3]\,Cl_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$ в виде желтых кристаллов. Выход—20 *г*, т. е. 60% из расчета на взятый в реакцию сульфат.

Полученный таким путем хлорид загрязнен еще примесью сульфата. Его удается очистить путем перекристаллизации из воды. С этой целью 20 *г* сырого продукта растворяют при 65° в 20 *мл* воды. После охлаждения получают приблизительно 12 *г* чистого хлорида.

д) ПОЛУЧЕНИЕ РОДАНИДА ТРИЭТИЛЕНДИАМИНХ Р МА (III)

$$[Cr\,en_3]Cl_3 + 3NH_4SCN = [Cr\,en_3](SCN)_3 +$$
$$(\cdot 3{,}5H_2O) \qquad\qquad (\cdot H_2O)$$
401,78 228,39 424,63
$$+ 3NH_4Cl$$

К раствору 30 *г* $[Cr\,en_3]Cl_3 \cdot 3{,}5\ H_2O$ в 100 *мл* теплой воды при охлаждении льдом и при быстром помешивании добавляют концентрированный водный раствор 36 *г* NH_4SCN, причем тотчас же выделяется трудно растворимый $[Cr\,en_3](SCN)_3 \cdot H_2O$, который после отсасывания дает 30 *г* сырого продукта, т. е. выход 94% из расчета на введенный в реакцию хлорид.

Для очистки продукт перекристаллизовывают из 100 *мл* воды, нагретой до 65°, после охлаждения отсасывают, промывают спиртом и эфиром и высушивают на воздухе. Выход 23 *г*, т. е. 77% сырого продукта.

Свойства. Соли ($Cren_3$) представляют собой ясно выраженные кристаллические вещества оранжево-желтого цвета, которые даже в сухом состоянии слабочувствительны к действию света. Водные растворы малоустойчивы; полное разложение в особенности при нагревании и на солнечном свете происходит быстро и вначале сопровождается появлением красной окраски. В то время как сульфат в воде очень легко растворим и хлорид также отличается очень хорошей растворимостью, роданид, а также бромид и иодид отличаются сравнительно небольшой растворимостью. Хлорид и роданид легко могут быть переведены нагреванием в соответствующие $[CrX_2en_2]$-соли; см. по этому поводу описания получения обоих препаратов.

Литература. Rollinson C. L., Bailar J. C., jr., in Fernelius W. C., Inorganic Syntheses, v. II, New York—London, 1946, p. 196; Pfeiffer P., Ber. dtsch. chem., Ges., 37, 4277 (1904); диссертация, Reschke, Leipzig, 1925.

ХЛОРИД *цис*-ДИХЛОРОДИЭТИЛЕНДИАМИНХРОМА (III)

$[CrCl_2en_2]Cl \cdot H_2O$

$$[Cr\,en_3]Cl_3 = [CrCl_2en_2]Cl + H_2N \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$$
$$(\cdot 3{,}5H_2O) \qquad (\cdot H_2O)$$
401,78 296,62

Хлорид $[Cr\,en_3]Cl_3 \cdot 3{,}5H_2O$, служащий исходным материалом, перекристаллизовывают из 1%-ного водного раствора NH_4Cl; таким образом к комплексной соли добавляют незначительное количество NH_4Cl, который оказывает каталитическое влияние на термическую перегруппировку. При получении $[Cr\,en_3]\,Cl_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$ только для данной цели NH_4Cl можно добавлять сейчас же при перекристаллизации неочищенного $[Cr\ en_3]Cl_3 \cdot 3{,}5H_2O$.

После высушивания перекристаллизованной соли ее раскладывают тонким слоем на большом часовом стекле и нагревают до 210°. При этом существенное значение имеет тщательное регулирование температуры, так как выше 215° скорость разложения возрастает, в то время как ниже 200° реакция протекает чрезвычайно медленно. Через несколько минут начинается выделение этилендиамина, причем соль постепенно окрашивается в более темный цвет до тех пор, пока через 1—2 часа она не приобретет красно-фиолетового цвета. Течение перегруппировки контролируют по убыли веса, которая должна приближаться к вычисленной величине 30,6%.

Сырой продукт получают в достаточно чистом состоянии для многих целей, промывая его охлажденной льдом концентрированной соляной кислотой. Для второй очистки, если она необходима, соль можно перекристаллизовать, как указано ниже. Соль быстро растворяют в воде, нагретой до 70°; при этом для растворения берут 4 *мл* воды на каждый грамм соли; профильтрованный раствор охлаждают холодильной смесью. Затем на каждый грамм взятой для очистки соли добавляют 1 *мл* охлажденной льдом концентрированной соляной кислоты; при этом выделяются красно-фиолетовые иголочки, которые отсасывают и промывают спиртом и эфиром. Выход 0,45 *г* (60%) на каждый грамм исходного вещества.

Другой метод получения. Тот же препарат можно получить и из $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ через две промежуточные стадии [A. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges., **44**, 3135 (1911)].

Свойства. Красно-фиолетовые иголочки, в воде легко растворимы с фиолетовой окраской, которая через несколько часов (при нагревании быстрее) становится оранжевой.

Литература. Rollinson C. L., Bailar J. C., jr., в Fernelius W. C., Inorganic Syntheses, v. II, New York—London, 1946, p. 201; Pfeiffer P., Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 4277 (1904).

РОДАНИД *транс*-ДИРОДАНОДИЭТИЛЕНДИАМИНХРОМА (III)

$[Cr(SCN)_2en_2]SCN$

ХЛОРИД *транс*-ДИХЛОРОДИЭТИЛЕНДИАМИНХРОМА (III)

$[CrCl_2en_2]Cl$

а) $[Cr\,en_3](SCN)_3 = [Cr(SCN)_2en_2]SCN +$
($\cdot H_2O$)
424,63 346,50
$+ H_2N \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$

Сырой $[Cr\,en_3](SCN)_3 \cdot H_2O$, служащий исходным веществом, получают в соответствии с указаниями, данными на стр. 623, и аналогично получению *цис*-$[Cr\,Cl_2en_2]Cl \cdot H_2O$ его перекристаллизовывают из 1%-ного раствора NH_4SCN. Как и в описанном случае, препарат получают путем термической перегруппировки; однако в данном случае нагревание проводят лишь до 130°, самое большее—до 134°. Теоретическая убыль веса составляет 18,40%. Полученный таким образом равномерно желто-красный продукт несколько раз перекристаллизовывают из горячей воды, причем концентрацию выбирают таким образом, чтобы лишь после полного охлаждения раствора роданид медленно начинал выкристаллизовываться. Таким путем получают из 3 *г* сырого вещества около 2 *г* чистого $[Cr(SCN)_2en_2]SCN$, который содержит еще 1—2 моля кристаллизационной воды, удаляемой в эксикаторе.

б) $[Cr(SCN)_2en_2]SCN \xrightarrow{Cl_2} [CrCl_2en_2]Cl$
346,50 278,60

В водную суспензию полученного по методу «а» роданида пропускают при хорошем охлаждении сильную струю хлора. Выделяющийся из образующегося при этом фиолетового раствора зеленый кристаллический порошок состоит главным образом из *транс*-дихлоросульфата и хлорида. Из 2 *г* роданида получают около 0,6 *г* этой сырой дихлоро-соли. Концентрированный раствор этой соли в концентрированной соляной кислоте помещают в эксикатор с H_2SO_4, в котором находится чашечка с концентрированной соляной кислотой. На протяжении одного дня выделяется сине-зеленый кислый хлорид $[CrCl_2en_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$ (0,3 *г*), который при нагревании до 100° переходит в $[CrCl_2en_2]Cl$.

Свойства. *транс*-$[CrCl_2en_2]Cl$ образует зеленые кристаллы. Концентрированный водный раствор в очень тонком слое окрашен в зеленый, в толстом слое—в коричнево-красный цвет.

Литература. a. Rollinson C. L., Bailar J. C., jr., в Fernelius W. C., Inorganic Syntheses, v. II, New York—London, 1946, p. 202; Pfeiffer P., Z. anorg. Chem., 29, 113 (1902).

b. Pfeiffer P., Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 4282 (1904).

ХЛОРИД ДИХЛОРОАКВОТРИАММИНХРОМА (III)

$[CrCl_2(OH_2)(NH_3)_3]Cl$

Существуют 3 изомера этой соли: а, б и в; их получение осуществляется из $(NH_3)_3CrO_4$ и соляной кислоты.

а) 1 *г* $(NH_3)_3CrO_4$ (о получении см. стр. 637) осторожно растворяют в 6 *мл* разбавленной соляной кислоты при охлаждении льдом. При этом перекисное соединение добавляют к кислоте медленно, небольшими порциями, после того как наступающая каждый раз бурная реакция ослабеет. Из красного раствора выделяются при прибавлении около 10 *мл* концентрированной соляной кислоты после долгого стояния на холоду красно-фиолетовые кристаллы, напоминающие хлопья снега, которые перекристаллизовывают из концентрированного водного раствора путем прибавления концентрированной соляной кислоты. Их промывают спиртом и эфи-

ром и высушивают над H_2SO_4. Выход около 1,1.
б) При нагревании приблизительно до 60° около 2 *г* хлорида, полученного по методу «а» в растворе соляной кислоты, до полного перехода синей окраски раствора в зеленую из этого раствора удается путем отсасывания в эксикаторе выделить темнозеленые игольчатые кристаллы, которые высушивают над H_2SO_4. Эту соль не удается перекристаллизовать: она всегда загрязнена примесью продуктов разложения.
в) При применении в тех же условиях, как и по методу «а», концентрированной соляной кислоты (8 *мл*) для растворения $(NH_3)_3CrO_4$ (1 *г*) образуется светлозеленый раствор, из которого в короткое время выделяются серые игольчатые кристаллы, которые промывают спиртом и эфиром и высушивают над H_2SO_4. Выход около 1 *г*.

Свойства. Мол. вес 227,50.
а) Красно-фиолетовые кристаллы, обладающие дихроизмом; в воде растворимы с образованием раствора синего цвета.
б) Темнозеленые игольчатые кристаллы, в воде растворимы с образованием раствора зеленого цвета.
в) Серые игольчатые кристаллы; в холодной воде нерастворимы, в теплой воде растворимы с образованием раствора красного цвета.

Литература. Riesenfeld E. H., Seemann F., Ber. dtsch. chem. Ges., **42**, 4222 (1909).

ХЛОРИД ГЕКСАКАРБАМИДОХРОМА (III)

$[Cr(OCN_2H_4)_6]Cl_3 \cdot 3H_2O$

$$\underset{266,49}{[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O} + \underset{360,42}{6(H_2N)_2CO} = \underset{572,80}{[Cr(H_4N_2CO)_6]Cl_3 \cdot 3H_2O} + 3H_2O$$

Зеленый кристаллический гидрат хлорида хрома $[CrCl_2(H_2O)_4]\ Cl \cdot H_2O$ и немного большее, чем теоретически вычисленное, количество мочевины растворяют в небольшом объеме воды и обрабатывают несколькими каплями соляной кислоты. Раствор упаривают в сушильном шкафу при 75° или на водяной бане до тех пор, пока не образуется кристаллическая корка; растворяют полученную кристаллическую кашеобразную массу в возможно меньшем количестве воды при 50—60° и быстро фильтруют, после чего комплексная соль выделяется в виде зеленых кристаллов.

Свойства. Зеленые иглы, легко растворимые в воде, нерастворимые в абсолютном спирте.

Литература. Wilke-Dörfurt E., Niederer K., Z. anorg. Chem., **184**, 150 (1929).

РОДОХЛОРИД ХРОМА

$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]Cl_5$

Этот препарат получают путем окисления аммиачного раствора соли двухвалентного хрома, содержащей NH_4Cl.

60 *г* растертого в порошок $K_2Cr_2O_7$ обливают при помешивании в 2,5-литровом стакане 75 *мл* спирта и 200 *мл* концентрированной соляной кислоты. Полученный таким образом зеленый раствор соли хрома (III) еще в теплом виде (при температуре $<50°$) восстанавливают цинком без доступа воздуха [см. получение ацетата хрома (II), стр. 626]. Синий раствор вытесняют давлением водорода в смесь 500 *г* NH_4Cl с 750 *мл* концентрированного раствора аммиака, позаботившись путем внесения кусочков льда или погружения сосуда в лед о хорошем охлаждении. Раствор соли хрома (II), слитый для отделения от нерастворившегося NH_4Cl, при сильном встряхивании обрабатывают кислородом для быстрого окисления хрома. При этом жидкость окрашивается в красный цвет и из нее выделяется значительное количество родохлорида хрома. Отфильтрованную соль сначала промывают смесью из двух объемов воды и одного объема концентрированной соляной кислоты и затем один раз холодной водой. Родохлорид хрома растворяют в холодной воде и выливают этот раствор в охлажденную смесь из двух объемов концентрированной соляной кислоты с одним объемом воды, причем родохлорид хрома почти полностью выделяется в виде осадка. Его промывают разбавленной вдвое соляной кислотой, затем спиртом до удаления следов кислоты и высушивают на воздухе (в темноте). Выход около 25 *г*.

Свойства. Мол. вес 468,64. Бледнокарминово-красный кристаллический порошок; в воздушносухом состоянии содержит 1 *моль* воды, которая медленно выделяется при выдерживании порошка над концентрированной H_2SO_4.

Литература. Jörgensen S. M., J. prakt. Chem., **25**, 328 (1882); относительно строения см. Jensen K. A., Z. anorg. Chem., **232**, 257 (1937).

ЭРИТРОХЛОРИД ХРОМА

$[(NH_3)_5Cr(NH_2)Cr(OH)_2(NH_3)_4]Cl_5$

$$\underset{468,62}{[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]Cl_5} \xrightarrow{-HCl}$$

Нормальный родохлорид хрома, красный

$$\longrightarrow [(NH_3)_5Cr(O)Cr(NH_3)_5]Cl_4 \longrightarrow$$

«Основной» родохлорид хрома, синий

$$\longrightarrow [(NH_3)_5Cr(NH_2)Cr(NH_3)_4(OH)]Cl_4 \xrightarrow{+HCl}$$

«Основной» эритрохлорид хрома, красный

$$\rightarrow \underset{468,63}{[(NH_3)_5Cr(NH_2)Cr(NH_3)_4(OH_2)]Cl_5}$$

Нормальный эритрохлорид хрома, красный

7 *г* родохлорида хрома (см. получение предыдущего препарата) растворяют в 50 *мл* 2 н. раствора аммиака. После того как полученный таким образом синий раствор приблизительно через $^1/_4$ часа приобретет чисто карминово-красный цвет, его охлаждают льдом и обрабатывают 100 *мл* холодной, как лед, соляной кислоты. Выделившийся при этом эритрохлорид хрома отсасывают и промывают небольшим количеством соляной кислоты, затем спиртом и эфиром и высушивают над H_2SO_4. Выход 95%.

Свойства. Светочувствительный карминово-красный кристаллический порошок, растворимый в воде более легко, чем родохлорид хрома; при нагревании в течение 24 час. до 100° снова перегруппировывается в нормальный родохлорид хрома.

Литература. Jensen K. A., Z. anorg. Chem., **232**, 264 (1937).

ПЕРХЛОРАТ ТРИ-2,2′-ДИПИРИДИЛХРОМА (II)

$[Cr(dipy)_3](ClO_4)_2$

$$\underset{52,01}{Cr} + 2HCl = \underset{(\cdot aq)}{CrCl_2} + H_2$$

$$\underset{(\cdot aq)}{CrCl_2} + 3\ \underset{468}{dipy} = \underset{(\cdot aq)}{[Cr(dipy)_3]Cl_2}$$

$$\underset{(\cdot aq)}{[Cr(dipy)_3]Cl_2} + 2NaClO_4 = \underset{719}{[Cr(dipy)_3](ClO_4)_2} + 2NaCl$$

Все операции проводятся в атмосфере чистого азота и с жидкостями, не содержащими воздуха.

0,26 *г* полученного электролитическим путем хрома (о получении см. стр. 614) растворяют в 2,5 *мл* разбавленной вдвое концентрированной HCl и после прекращения выделения водорода раствор разбавляют 20 *мл* воды. К этому раствору добавляют 2,35 *г* 2,2′-дипиридила, растворенного в небольшом количестве метанола, и фильтруют окрасившийся после этого в глубоко винно-красный цвет раствор через пористый стеклянный фильтр № 3. Фильтрат обрабатывают раствором 1 *г* $NaClO_4$ и 0,5 *мл* 70%-ной $HClO_4$ в 50 *мл* воды. Тотчас же выпадает черно-фиолетовая кристаллическая кашеобразная масса, которую отфильтровывают через стеклянный пористый фильтр № 3, промывают водой, спиртом и эфиром и высушивают в вакууме над P_2O_5. Выход 3 *г*, т.е. 83% теоретического.

Свойства. Небольшие черные кристаллики, которые в сухом состоянии совершенно устойчивы, во влажном состоянии окисляются, окрашиваясь в желтый цвет. Плохо растворимы в воде, с образованием раствора интенсивно винно-красного цвета, а также в метаноле; нерастворимы в эфире и бензоле.

Литература. Диссертация, Herzog S., Jena, 1952; получение 2,2-дипиридила: Hein Fr., Schwedler H., Ber. dtsch. chem. Ges., **68**, 681 (1935).

ПЕРХЛОРАТ ТРИ-2,2′-ДИПИРИДИЛХРОМА (I)

$[Cr(dipy)_3]ClO_4$

$$2\underset{1438}{[Cr(dipy)_3](ClO_4)_2} + Mg = 2\underset{1239}{[Cr(dipy)_3]ClO_4} + Mg(ClO_4)_2$$

Все операции проводят в атмосфере чистого азота с жидкостями, не содержащими воздуха. 1,0 *г* перхлората три-2,2′-дипиридилхрома (II) (см. получение предыдущего препарата) обливают 250 *мл* воды; при этом образуется непрозрачный винно-красный раствор. Этот раствор обрабатывают 60 *мг* магния в порошке (это составляет приблизительно тройное количество по сравнению с требующимся стехиометрически) и, плотно закрыв пробкой, встряхивают механическим способом. Самое большее через 3 часа раствор обесцвечивается. При этом выделяется индигово-синий тонкораздробленный порошок, при поверхностном рассматривании которого создается впечатление, что раствор окрашен в черно-фиолетовый цвет. После этого добавляют 3 *г* NH_4ClO_4 и встряхивают еще в течение 1 часа для растворения неиспользованного магния. После стояния в течение ночи темносиний продукт отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3, три раза промывают порциями по 5 *мл* воды и высушивают над P_2O_5 в вакууме при температуре не выше 40°. Через несколько часов препарат становится сухим, как пыль. Выход составляет приблизительно 0,65 *г*, т. е. около 80% теоретического.

Свойства. Индигово-синий порошок, растворимый в метаноле, этаноле, ацетоне, диоксане, пиридине с образованием глубокой чернильно-синей окраски, нерастворимый в воде, бензоле, эфире. Раствор на воздухе почти мгновенно окисляется с посветлением окраски. Сухой продукт самопроизвольно реагирует с кислородом воздуха при значительном разогревании и выделении 2,2′-дипиридила.

Литература. Диссертация, Herzog S., Jena, 1952.

АЦЕТАТ ХРОМА (II)

$Cr(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$

$$\underset{(\cdot 6H_2O)}{CrCl_3} + \tfrac{1}{2}Zn = \underset{(\cdot aq)}{CrCl_2} + \tfrac{1}{2}ZnCl_2$$

266,50 32,69

$$\underset{(\cdot aq)}{CrCl_2} + 2\underset{(\cdot 3H_2O)}{Na(O_2CCH_3)_2} = \underset{(\cdot 2H_2O)}{Cr(O_2CCH_3)_2} + 2NaCl$$

272,20 206,11

I. Исходным материалом служит либо зеленый продажный гидрат хлорида тетрааквадихлорохрома $[CrCl_2(OH_2)_4]\,Cl\cdot 2H_2O$, раствор которого можно также приготовить и путем восстановления CrO_3 либо $Na_2Cr_2O_7$ цинком или спиртом в соляной кислоте, либо путем нагревания бихромата с концентрированной соляной кислотой.

Лучше брать в качестве исходного материала серо-синий $[Cr(H_2O)_6]\,Cl_3$ (о получении см. стр. 620). Эту соль растворяют на холоду до насыщения в вдвоеразбавленной концентрированной соляной кислоте. Восстановление проводят в приборе, изображенном на рис. 271.

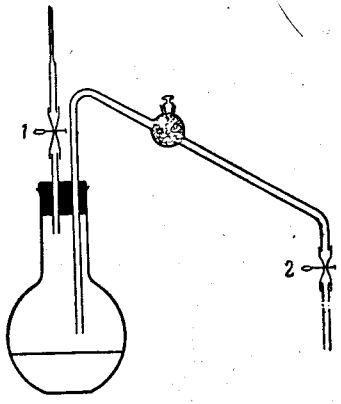


Рис. 271. Получение ацетата хрома (II).
1, 2—зажимы.

Добавляют тройное количество цинковых стружек по сравнению с вычисленным теоретически количеством и ставят колбу для охлаждения в холодную воду. При $[CrCl_2(OH_2)_4]\,Cl\cdot 2H_2O$ реакция требует более продолжительного времени. Сначала пропускают образующийся водород через длинную коленчатую стеклянную трубку и наполняют ее водородом. Затем открывают зажим *1*, закрывают конец согнутой трубки при помощи зажима *2* и продвигают коленчатую трубку почти до дна плоскодонной колбы. Лишь после того, как раствор приобретет чистую небесно-голубую окраску, открывают зажим *2* и закрывают зажим *1*. Образующийся водород медленно вытесняет раствор $CrCl_2$ через согнутую трубку, в которой имеется шарикообэ расширение, наполненное стеклянной ватой для задержки захваченных кусочков цинка. Вместо цинка можно для восстановления пользоваться и электролизом [см. получение растворов солей хрома (II), стр. 628)]. Синий раствор выливают при взбалтывании и при пропускании двуокиси углерода в холодную кипяченую и насыщенную двуокисью углерода смесь ацетата натрия с водой (1 : 2), к которой предварительно прибавляют несколько миллилитров ледяной уксусной кислоты. Синий цвет после приливания названного раствора к смеси тотчас же переходит в темнокрасный; быстро осаждаются красные блестящие кристаллики ацетата хрома (II), которые отсасывают в атмосфере двуокиси углерода, промывают небольшим количеством холодной, не содержащей воздуха воды, затем спиртом и эфиром. Для полного высушивания препарат ставят в наполненный двуокисью углерода эксикатор с H_2SO_4.

II. Для получения ацетата хрома (II) наивысшей чистоты необходимо работать при полном исключении доступа кислорода. Это достигается в приборе, изображенном на рис. 272.

Необходимый раствор соли хрома (II) получают при помощи цинкового редуктора. Этот редуктор состоит из стеклянной трубки *1* длиной 45 *см* и внутренним диаметром 2 *см*. У нижнего конца *2* этой трубки помещен тампон из стеклянной ваты. Вносимый зерненый цинк перед применением амальгамируют в течение 10 мин. 0,1 *М* раствором $HgCl_2$ в 1 *М* HCl, затем промывают большим количеством воды и, наконец, небольшим количеством 1 н. H_2SO_4. При этом цинк все время должен оставаться покрытым жидкостью. Устанавливают зажим *3* или стеклянный кран с каналом диаметром 10 *мм*. Реакционный сосуд *4* присоединяют при помощи резиновой трубки. Нуч *5* с пористым стеклянным фильтром № 1 или 2 имеет диаметр приблизительно 10 *см*. Стеклянная мешалка *6* должна обеспечивать во время промывания или высушивания хорошее перемешивание осадка; ее приводят в движение, держа за надетый на нее резиновый колпачок *7*. Во время осаждения через реакционный сосуд пропускают ток азота (или двуокиси углерода), не содержащего кислорода. Эти газы пропускают над осадком также и во время его фильтрования. Повышенное давление, определяемое высотой жидкости в клапанах *8*, должно поддерживаться на крайне незначительном уровне.

Раствор 90 *г* зеленого гидрата хлорида хрома (III) в 120 *мл* воды и в 30 *мл* 2 н. H_2SO_4 вливают в трубку, служащую для восстановления, и регулируют скорость истечения при помощи крана, присоединенного к этой трубке таким образом, чтобы в реакционный сосуд *4* по каплям поступал раствор соли хрома (II) чисто светло-синего цвета. Перед этим отфильтрованный раствор 252 *г* ацетата натрия в 325 *мл* воды нали-

вают в реакционный сосуд через капельную воронку *9*. Этот раствор во время осаждения перемешивают в течение короткого времени при помощи введенной мешалки.

По окончании осаждения через нуч *5* пропускают азот или двуокись углерода и открывают

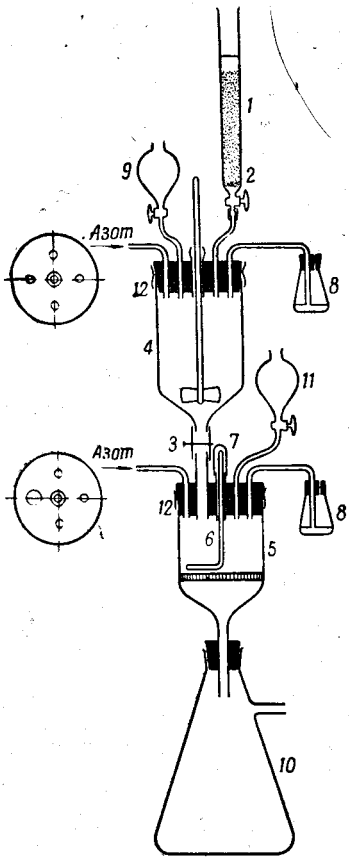


Рис. 272. Получение ацетата хрома (II) наивысшей чистоты.

1—стеклянная трубка цинкового редуктора; *2*—конец стеклянной трубки редуктора с ватным тампоном; *3*—зажим или кран; *4*—реакционный сосуд; *5*—нуч с пористым стеклянным фильтром; *6*—стеклянная мешалка; *7*—резиновый колпачок для изоляции мешалки от внешнего воздуха; *8*—жидкостные клапаны; *9*—капельная воронка для введения раствора в сосуд *4*; *10*—колба для отсасывания; *11*—капельная воронка для введения промывных жидкостей; *12*—резиновые манжеты для придания газонепроницаемости пробке.

зажим или кран *3*. При этом в колбе для отсасывания *10* может быть осторожно создано незначительно пониженное давление; но необходимо позаботиться о том, чтобы в эту колбу поступало достаточное количество азота или двуокиси углерода так, чтобы ацетат хрома (II) всегда оставался бы окруженным только азотом или двуокисью углерода. Осадок несколько раз промывают на стеклянном фильтре не содержащей воздуха дестиллированной водой, несколько раз спиртом и, наконец, не содержащим перекиси эфиром и затем в течение 24 час. над ним пропускают сухой азот или двуокись углерода. Ацетат хрома (II) должен быть совершенно сухим до того, как к нему будет допущен воздух, так как во влажном состоянии он окисляется значительно быстрее. Выход 55 *г*.

Получение может быть осуществлено и небольшими порциями, например с количествами в $^1/_3$ указанных выше. В этом случае и размеры аппаратуры могут быть уменьшены: диаметр сосуда для осаждения *4*—на 7 *см* и диаметр нуча *5*—на 7 *см*. Равным образом и редуктор в этом случае может иметь высоту не более чем 35 *см* (наполнение жидкостью на 25 *см*). Рис. 272 относится к последнему указанному случаю.

Свойства. Темнокрасные кристаллы, немного растворимые в холодной воде и спирте, нерастворимые в эфире.

Загрязненные благодаря окислению препараты окрашены в виннокрасный или красно-фиолетовый цвета. Хранение на воздухе возможно в течение короткого времени; при более продолжительном хранении необходима защитная атмосфера двуокиси углерода.

Литература. I. Vanino S., Handb. d. präp. Chemie, anorgan. Teil, Stuttgart, 1925, S. 710.

Zintl E., Rienäcker G., Z. anorg. Chem., 161, 378 (1927).

II. Hatfield M. R., в Audrieth L. F., Inorganic Syntheses, v. III, New York—Toronto—London, 1950, p. 149.

Zapp K. H., Erfahrungen im Chem. Labor. d. Universität Freiburg i. Br.

РАСТВОРЫ СОЛЕЙ ХРОМА (II)

ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОДЕ:

$$\underset{294,22}{K_2Cr_2O_7} + \underset{65,7\ л}{3SO_2} + \underset{98,09}{H_2SO_4} \rightleftarrows K_2SO_4 + \underset{392,23}{Cr_2(SO_4)_3(\cdot aq)}$$

$$\underset{392,23}{Cr_2(SO_4)_3(\cdot aq)} + 2\Theta \longrightarrow \underset{296,16}{2CrSO_4(\cdot aq)} + SO_4^{2-}$$

Установка для электролиза состоит (рис. 273) из полуторалитрового толстостенного стакана *1* и цилиндрической глиняной диафрагмы *2* емкостью приблизительно 500 *мл*, высотой 17 *см* и диаметром 6,5 *см*. В этот стакан через отверстия в закрывающей его резиновой пробке введены стеклянная мешалка *3* со ртутным затвором, трубка для отбора проб *4*, газоотводная трубка *5* и свинцовый катод *6* с поверхностью, равной 230 $см^2$. Диафрагма окружена свинцовым анодом *7*.

Свинцовый катод лучше всего изготовлять по Тафелю. Для этого его подвешивают в 20%-ную

H_2SO_4 и концентрически окружают другим цилиндрическим свинцовым электродом. Активируемый электрод подвергают действию тока в 2 *а* на 1 *дм*^{2} сначала в течение 15 мин. в качестве анода, затем в течение 5 мин. в качестве катода и, наконец, снова в течение 15 мин. в качестве анода. После этого он с поверхности оказывается окрашенным в коричневый цвет; его промывают кипящей водой и высушивают.

Необходимый для электровосстановления раствор сульфата хрома (III) получают следующим

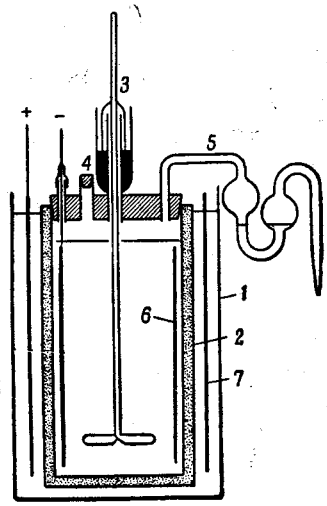


Рис. 273. Получение сульфата хрома (II) путем электровосстановления.

1—толстостенный стакан; *2*—глиняная диафрагма; *3*—стеклянная мешалка со ртутным затвором; *4*—трубка для отбора проб; *5*—газоотводная трубка; *6*—свинцовый катод; *7*—свинцовый анод.

путем. В раствор 80 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 30 *г* концентрированной H_2SO_4 и в 450 *г* воды пропускают SO_2 до полного восстановления. При этом необходимо хорошо охлаждать жидкость, чтобы избежать превращения фиолетового сульфата хрома (III) в зеленый; этот зеленый сульфат труднее восстанавливается до сульфата хрома (II). Избыток SO_2 вытесняют сильным током воздуха. Последние следы SO_2 должны быть удалены путем кратковременного кипячения. Раствор, объем которого составляет приблизительно 500 *мл*, вливают в глиняный цилиндр. В качестве анолита служит 2 н. H_2SO_4. Электролиз проводят при плотности тока 2 *а* на 1 *дм*^{2}, т. е. током 4,6 *а*. Восстановление продолжают в течение 12 час., однако оно может потребовать и 24 час., если в растворе содержалось много зеленого сульфата хрома (III). За течением реакции можно следить путем обработки взятых проб избытком 0,1 н. раствора $KMnO_4$, добавления KJ и обратного титрования 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$. Полученный таким путем раствор $CrSO_4$ предназначается для применения при редуктометрическом титровании.

II. Кроме метода электровосстановления, можно получать растворы солей хрома (II) восстановлением солей хрома (III) цинком и соляной кислотой. Эти растворы можно получать очищенными от примеси солей цинка растворением полученного из них ацетата хрома без доступа воздуха в не содержащей кислорода 2-н. HCl [см. ацетат хрома (II), стр. 626].

Раствор соли хрома (II) можно также получить путем растворения электролитически полученного хрома, например, в разбавленной вдвое концентрированной HCl [ср. перхлорат три-2,2′-дипиридилхрома (II), стр. 626].

Применение. Этот препарат применяют для поглощения кислорода из газов, для редуктометрического титрования и для целей восстановления в органической химии.

Свойства. Синий, чрезвычайно чувствительный к действию воздуха раствор; устойчивость раствора в значительной степени зависит от чистоты исходных веществ.

Литература. I. Диссертация, Hofmann Ch. W., Bern, 1947; Flatt R., Sommer F., Helv. chim. Acta, 25, 684 (1942); Asmanow A., Z. anorg. Chem., 160, 210 (1927); Traube W., Goodson A., Ber. dtsch. chem. Ges., 49, 1679 (1916).
II. Zintl E., Rienäcker G., Z. anorg. Chem., 161, 378 (1927).

АЦЕТАТ ГЕКСААКВОХРОМА (III)

$[Cr(OH_2)_6](OOCCH_3)_3$

$$\underset{157,10}{Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O} + \underset{180,15}{3CH_3COOH} = \underset{337,25}{[Cr(H_2O)_6](OOCCH_3)_3}$$

Светлосине-зеленый *А*-гидрат окиси хрома (III) (о получении см. стр. 618) обливают избытком ледяной уксусной кислоты, после чего происходит реакция, сопровождающаяся выделением значительного количества тепла.

Выделившиеся через несколько часов кристаллы отделяют от маточного раствора, промывают ацетоном и эфиром и высушивают над H_2SO_4.

Свойства. Сине-фиолетовые игольчатые кристаллы, легко растворимые в воде; при добавлении спирта происходит сольволиз.

Литература. Hantzsch A., Torke E., Z. anorg. Chem., 209, 78 (1932).

АЦЕТАТ ДИГИДРООКСОГЕКСААЦЕТАТОТРИХРОМА (III), ХЛОРИД ДИГИДРООКСОГЕКСААЦЕТАТОТРИХРОМА (III)

$[Cr_3(OH)_2(CH_3COO)_6]\cdot(CH_3COO)\cdot nH_2O$,
$[Cr_3(OH)_2(CH_3COO)_6]Cl\cdot 8H_2O$

Эти препараты получают из CrO_3, ледяной уксусной кислоты и спирта.

а) 200 *г* CrO_3, не содержащего серной кислоты, обливают в двухлитровой круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, 400 *мл* обычной ледяной уксусной кислоты и проводят реакцию путем осторожного нагревания смеси на водяной бане, не допуская кипения. В виду того, что чистый CrO_3 не вступает во взаимодействие с очень чистой ледяной уксусной кислотой даже при кипячении, в этом случае необходимо для начала реакции добавить небольшое количество спирта. Когда реакция становится слишком бурной, смесь охлаждают. После того как выделение двуокиси углерода начнет ослабевать, смесь нагревают с обратным холодильником приблизительно в течение 2 час. на сильно кипящей водяной бане. Затем дают немного охладиться густому бурому содержимому колбы, которое состоит из хроматов гексаацетатотрихрома, и добавляют к нему через холодильник малыми частями для полного восстановления еще содержащейся в смеси хромовой кислоты сначала 50%-ного, а затем 96%-ного спирта (всего около 100 *мл* спирта). После нагревания в течение 1 часа колбы зеленую жидкость выпаривают на водяной бане и получают в виде зеленого порошка диацетат, соответствующий формуле

$$[Cr_3OH\,(H_2O)\,(CH_3COO)_6]\,(CH_3COO)_2\cdot H_2O.$$

Из него путем растворения в небольшом количестве воды и оставления раствора для испарения над H_2SO_4 получают моноацетат с $6H_2O$. Из водного раствора диацетата после прибавления ацетона выкристаллизовывается моноацетат в виде длинных призм с четырьмя молекулами воды.

Свойства. Мол. вес 675,41 ($4H_2O$); 711,45 ($6H_2O$). Зеленые, растворимые в воде кристаллы.

б) Из раствора диацетата в разбавленной соляной кислоте при испарении над H_2SO_4 получают $[Cr_3(OH)_2(CH_3COO)_6]Cl\cdot 8H_2O$.

Свойства. Темнозеленые призмы; могут быть перекристаллизованы из воды. Мол. вес 723,90.

Литература. Weinland R. F., Büttner E., Z. anorg. Chem., 75, 329, Anm. 1 (1912); Weinland R., Dinkelacker P., Ber. dtsch. chem. Ges., 42, 3010, 3012 (1909)

ТРИОКСАЛАТОХРОМАТ (III) КАЛИЯ

$K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Этот препарат получают при взаимодействии смеси щавелевой кислоты с оксалатом калия с $K_2Cr_2O_7$.

К раствору 27 *г* дигидрата щавелевой кислоты и 12 *г* нейтрального моногидрата оксалата калия медленно при помешивании добавляют концентрированный водный раствор 12 *г* $K_2Cr_2O_7$. Затем раствор подвергают продолжительному упариванию и медленно охлаждают до кристаллизации.

Синоним. Оксалат калия-хрома.

Свойства. Мол. вес 485,4. Черно-зеленые моноклинные столбики, просвечивающие у ребер синим цветом, легко растворимые в воде.

Литература. Hecht H., Präparative anorg. Chemie, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1951, S. 158.

ГЕКСАЦИАНОХРОМАТ (III) КАЛИЯ

$K_3[Cr(CN)_6]$

Продукт взаимодействия CrO_3, HCl и C_2H_5OH обрабатывают KCN.

Раствор 60 *г* CrO_3 в 150 *мл* концентрированной соляной кислоты и 75 *мл* воды по порциям обрабатывают в общей сложности 75 *мл* 95%-ного спирта и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 225 *мл* воды и медленно приливают к горячему раствору 150 *г* KCN в 300 *мл* воды при энергичном перемешивании. После стояния в течение нескольких часов смесь фильтруют через воронку Бюхнера. Путем выпаривания фильтрата на воздухе получают крупные желтые кристаллы, которые уже на этой стадии являются очень чистыми. Их перекристаллизовывают еще один или два раза из воды.

Свойства. Мол. вес 325,41. Светложелтые моноклинные кристаллы, изоморфные с $K_3[Fe(CN)_6]$; разлагаются при температуре выше 150°. Растворимость 30,96 *г* в 100 *г* воды (20°); в спирте нерастворимы. D 1,71.

Литература. Cruser F. V. D., Miller E. H., J. Am. Chem. Soc., 28, 1133 (1906).

ГЕКСАРОДАНОХРОМАТ (III) КАЛИЯ

$K_3[Cr(SCN)_6]\cdot 4H_2O$

$$\underset{(\cdot 12H_2O)}{KCr(SO_4)_2} + 6KSCN = \underset{(\cdot 4H_2O)}{K_3[Cr(SCN)_6]} + 2K_2SO_4$$
$$499{,}49 \qquad 583{,}14 \qquad 589{,}93$$

Умеренно концентрированный водный раствор 6 частей KSCN с 5 частями хромовых квасцов нагревают в течение 2 час. на кипящей водяной бане и затем упаривают в чашке до тех

пор, пока вся смесь при охлаждении не затвердеет с образованием красной кристаллической массы. Эту массу экстрагируют спиртом, в котором $K_3[Cr(SCN)_6]$ растворяется очень легко, в то время как K_2SO_4 остается в виде осадка. После выпаривания отфильтрованных спиртовых экстрактов соль еще несколько раз перекристаллизовывают из спирта.

Соль аммония соответствующего состава $(NH_4)_3[Cr(SCN)_6]\cdot 4H_2O$ получают таким же путем, но только взаимодействие растворов NH_4SCN и аммонийно-хромовых квасцов происходит лишь после кратковременного кипячения.

Синоним. Роданид калия-хрома.

Свойства. Блестящие кристаллы, в отраженном свете темнокрасно-фиолетового, а в проходящем—гранатово-красного цвета. Соль не изменяется ни на воздухе, ни над H_2SO_4; лишь при 110° она теряет свою кристаллизационную воду. 1 часть соли растворяется в 0,72 части воды и в 0,94 части спирта. D^{16} 1,711.

Литература. Roesler J., Liebigs Ann., **141**, 185 (1867).

ТЕТРАРОДАНОДИАММИНХРОМАТ (III) АММОНИЯ $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]\cdot H_2O$

Этот препарат получают при сплавлении NH_4SCN с $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и растворении продукта реакции в воде.

800 *г* NH_4SCN (10,5 моля) осторожно нагревают в эмалированной кастрюле емкостью по меньшей мере 4 *л*; при этом нагревание должно происходить по возможности равномерно при помощи пламени из многих небольших отверстий газовой горелки. Массу перемешивают при помощи закрытой с одной стороны стеклянной трубки, в которую вставлен термометр, до тех пор, пока масса частично не расплавится и температура не повысится до 145—150°. После этого в нее вносят хорошо перемешанную смесь из 170 *г* (0,675 моля) растертого в тонкий порошок $NH_4Cr_2O_7$ и 200 *г* NH_4SCN (2,6 моля) порциями по 10—12 *г* при непрерывном перемешивании. После добавления приблизительно 10 таких порций наступает довольно энергичная реакция, причем выделяется NH_3 и температура повышается до 160°. После этого горелку гасят и добавляют остаток смеси с тем, чтобы сохранялась температура 160°.

Во время охлаждения перемешивание продолжают и одновременно соскабливают выделившийся на стенках сосуда твердый продукт реакции. Еще в теплом состоянии его перетирают в тонкий порошок и перемешивают в большом стакане с 750 *мл* ледяной воды. Через 15 мин. нерастворившийся остаток отсасывают без промывания, по возможности, полнее от маточного раствора и размешивают в 2,5 *л* предварительно нагретой до 65° воды. Температуру быстро снова повышают до 60° и фильтруют раствор в один прием через воронку для горячего фильтрования. При нагревании выше 65° быстро наступает разложение и посинение с образованием HCN. Горячий фильтрат на ночь ставят в шкаф со льдом и после этого отсасывают выделившиеся кристаллы. Маточным раствором, полученным при этом отсасывании, снова обрабатывают остаток при 60° и получают таким образом добавочное количество кристаллизованной соли Рейнеке.

Путем упаривания маточного раствора до 250—300 *мл* под уменьшенным давлением при 40—50° можно, наконец, получить еще 12—13 *г*.

Общий выход воздушносухой соли Рейнеке составляет 250—275 *г*, т. е. 52—57% теоретического.

Нерастворимый остаток от второй вытяжки (около 130—135 *г*) состоит главным образом из соли Морланда, т. е. из тетрароданодиамминхромата (III) гуанидиния.

Применение. Эта соль применяется для выделения аминов аминокислот, комплексных катионов и металлоорганических оснований, так как она образует со всеми перечисленными соединениями труднорастворимые, обычно хорошо кристаллизующиеся соли. Она применяется также в качестве реактива в количественном анализе для определения солей меди и ртути (К. Мар) и четвертичных ониевых катионов (Фр. Хейн).

Синоним. Соль Рейнеке.

Свойства. Мол. вес $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]\cdot H_2O$ 354,45. Рубиново-красные, блестящие светочувствительные листочки, которые, будучи высушены при 100°, теряют свою кристаллизационную воду и образуют яркокрасные кубики и ромбические додекаэдры. Обе формы легко растворимы в холодной воде, спирте, ацетоне и влажном этилацетате, нерастворимы в бензоле. Кипящей водой соль Рейнеке разлагается.

Литература. Dakin H. D., Organic Syntheses, **15**, 74 (1935).

ТЕТРАРОДАНОДИАММИНХРОМОВАЯ КИСЛОТА (III) $H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$

$$\underset{(\cdot H_2O)}{NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]} + HCl =$$

$$354{,}49 \qquad 36{,}47$$

$$= \underset{(\cdot 2H_2O)}{H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]} + NH_4Cl$$

$$355{,}48$$

Концентрированный водный раствор $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]H_2O$ (см. получение предыдущего препарата) обрабатывают небольшим

избытком соляной кислоты, необходимой для разложения, и встряхивают с эфиром. Свободная кислота переходит с интенсивной темно-красной окраской в эфир; при прибавлении NaCl экстрагирование протекает почти количественно. При испарении эфирного раствора в вакууме над H_2SO_4 и KOH остается красная масса, которая после многосуточного стояния теряет свою растворимость в эфире. При перекристаллизации из нагретой до 50° воды, в которой продукт очень хорошо растворим, (если не считать небольшого желтого осадка), во время охлаждения выпадают тонкие красные чешуйки, которые снова перекристаллизовывают из воды.

Синоним. Кислота Рейнеке.

Свойства. Блестящие красные листочки, легко растворимые в воде, спирте, ацетоне. При нагревании в течение многих суток до 70° кислота становится безводной и окрашивается при дальнейшем нагревании до 110—115° в более темный цвет. Невысушенное соединение разлагается между 80—90° со вспучиванием и с выделением воды.

Литература. Escales R., Ehrensperger H., Ber. dtsch. chem. Ges., **36**, 2681 (1903).

ТЕТРАРОДАНОДИАНИЛИНХРОМАТ (III) АММОНИЯ

$NH_4[Cr(SCN)_4(C_6H_5NH_2)_2]\cdot 1\frac{1}{2}H_2O$

а) $KCr(SO_4)_2 + 6KSCN = K_3[Cr(SCN)_6] + 2K_2SO_4$

$(\cdot 12H_2O)$ 499,49; 583,14; 517,85

$K_3[Cr(SCN_6] + 4C_6H_5NH_2 + CH_3COOH =$

517,85; 372,52; 60,05

$= (C_6H_5NH_2)_2H[Cr(SCN)_4(C_6H_5NH_2)_2] +$

657,90

$+ 2KSCN + CH_3COOK$

б) $(C_6H_5NH_2)_2H[Cr(SCN)_4(C_6H_5NH_2)_2] + NH_3 =$

657,90; 17,03

$= NH_4[Cr(SCN)_4(C_6H_5NH_2)_2] + 2C_6H_5NH_2$

488,67; 186,26

а) 500 *г* хромовых квасцов, 600 *г* KSCN и 500 *мл* воды нагревают в течение 4 час. на кипящей водяной бане. Раствор охлаждают и после прибавления 500 *мл* анилина всю смесь перемешивают в течение 3 час. на водяной бане при 60°.

После этого смесь снова охлаждают и прибавляют к ней смесь 6 *л* воды и 600 *мл* ледяной уксусной кислоты. Осадок через несколько часов отсасывают и растворяют в 1,5—2 *л* холодного метанола, затем раствор фильтруют и при помешивании добавляют к нему 6 *л* воды. При этом

$(C_6H_5NH_2)_2H[Cr(SCN)_4(C_6H_5NH_2)_2]$

выпадает в виде густой фиолетовой кристаллической кашеобразной массы. После вторичного переосаждения из смеси метанола с водой выход составляет 330 *г*.

б) 400 *г* этой аномальной анилиновой соли обрабатывают 600 *мл* метанола и 300 *мл* концентрированного раствора аммиака. К охлаждаемому льдом раствору медленно приливают 3 *л* воды; при этом выпадает сырой роданилат аммония. После отсасывания его еще раз обрабатывают подобным же образом метанолом, аммиаком и водой. Выход около 200 *г*.

Это вещество применяется для выделения аминокислот, в частности—пролина.

Синоним. Аммонийная соль роданиловой кислоты. Роданилат аммония.

Свойства. Фиолетово-красные кристаллы, немного растворимые в воде, очень хорошо растворимые в метаноле, ацетоне, этилацетате. При кипячении раствора происходит разложение. Нерастворим в эфире, бензоле и хлороформе.

Литература. Bergmann M., J. Biol. Chem., **110**, 476 (1935).

ТЕТРАРОДАНОДИПИРИДИНОХРОМАТ (III) КАЛИЯ

$K[Cr(SCN)_4Py_2]\cdot 2H_2O$

Этот препарат получают из $K_3[Cr(SCN)_6]$ и пиридина. 10 частей высушенного при 110° $K_3[Cr(SCN)_6]$ (о получении см. стр. 630) в колбочке нагревают на водяной бане с 30 частями безводного пиридина в течение 4 час. при исключении доступа влаги. Из колбочки содержимое еще в горячем состоянии выливают затем в кристаллизатор и раствору дают охладиться в ледяном шкафу. Выкристаллизовавшаяся масса представляет собой смесь KSCN $Py_2\cdot H[Cr(SCN)_4Py_2]$ и $(KPy_4)[Cr(SCN)_4Py_2]$. Ее отсасывают и переносят на глиняную пластинку. После того, как комплексная калиевая соль выветрится, для чего требуется 1—2 суток, удаляют KSCN водой при обычной температуре и затем экстрагируют горячей водой $K[Cr(SCN)_4Py_2]$. Из полученных таким образом красных растворов калиевая соль постепенно выделяется при охлаждении в виде небольших красных блестящих кристаллов. Из оставшегося после обработки горячей водой остатка можно путем многократной перекристаллизации из пиридина выделить чистую соль дипиридиния $Py_2\cdot H[Cr(SCN)_4Py_2]$.

Свойства. Мол. вес 517,66. Небольшие красные кристаллы, которые при нагревании до 110° становятся

безводными. В холодной воде почти нерастворимы, в теплой—немного растворимы; совершенно нерастворимы в бензоле, хлороформе и эфире, хорошо растворимы в обычном и абсолютном спирте, в метаноле, этилацетате и пиридине, очень хорошо растворимы в ацетоне.

Литература. Pfeiffer P., Ber. dtsch. chem. Ges., **39**, 2121, 2123 (1906).

ТРИХЛОРОТРИАКВОХРОМ

$[CrCl_3(OH_2)_3]$

$$\underset{691,38}{3[CrCl_2(OH_2)_4]Cl} = \underset{424,88}{2[CrCl_3(OH_2)_3]} + \underset{266,50}{[CrCl_2(OH_2)_4]Cl \cdot 2H_2O}$$

Зеленый гидрат хлорида хрома $[Cr\,Cl_2(OH_2)_4]Cl \cdot 2H_2O$ переводят путем трехдневного стояния в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 в $[CrCl_2(OH_2)_4]\,Cl$, и это соединение суспендируют в абсолютном эфире. При этом образовавшийся в результате реакции диспропорционирования $[CrCl_3(OH_2)_3]$ растворяется с образованием раствора коричнево-фиолетового цвета. Путем упаривания эфирного раствора при исключении доступа влаги из воздуха получают $[CrCl_3(OH_2)_3]$ в виде коричневого аморфного порошка.

Свойства. Мол. вес 212,43. Коричневый аморфный, очень гигроскопичный порошок, быстро изменяющийся в присутствии следов влаги. В воде растворим с образованием раствора желто-зеленого цвета, который в результате перегруппировки вещества вскоре переходит в чисто зеленый цвет. Эфирный раствор при защите от доступа влаги устойчив.

Литература. Recoura A., C. R., **194**, 229 (1932); **196**, 1854 (1933); Hein Fr., J. prakt. Chem., **153**, 168 (1939).

ТРИХЛОРОТРИЭТАНОЛОХРОМ

$[CrCl_3(C_2H_5OH)_3]$

$$\underset{158,38}{CrCl_3} + \underset{138,21}{3C_2H_5OH} = \underset{296,59}{[CrCl_3(C_2H_5OH)_3]}$$

Высушенный $CrCl_3$ нагревают с обратным холодильником при защите от доступа влаги с абсолютным спиртом и с кусочком цинка (или $CrCl_2$), причем $CrCl_3$ переходит в раствор. Красный при нагревании и зеленый на холоду раствор испаряют над концентрированной H_2SO_4 в вакуум-эксикаторе. Выделившиеся красные кристаллы промывают небольшим количеством абсолютного спирта и эфира и сохраняют в сухом виде.

Свойства. Темнокрасные гигроскопичные иглы, растворимые в спирте, ацетоне и хлороформе с образованием раствора красного цвета; цвет быстро переходит в зеленый.

Водный раствор быстро претерпевает разложение.

Литература. Koppel I., Z. anorg. Chem., 28, 471 (1901).

ТРИХЛОРОТРИАММИНХРОМ

$[CrCl_3(NH_3)_3]$

Этот препарат получают из $[(NH_3)_3\,CrO_4]$ и соляной кислоты.

5 *г* триамминхромтетроксида [диперокситриамминхрома (IV)] (о получении см. стр. 637) вносят при непрерывном перемешивании в 50 *мл* хорошо охлажденной соляной кислоты и образовавшийся серый или сине-зеленый осадок отфильтровывают. Выделившийся из фильтрата в течение 1—2 суток нейтральный комплекс отсасывают и до тех пор промывают водой, пока промывные воды не сделаются бесцветными. Затем осадок высушивают путем промывания спиртом и эфиром.

Свойства. Мол. вес 209,48. Синие кристаллы с зеленым оттенком, нерастворимые в холодной воде; при растворении в теплой воде происходит образование акво-соединения

$$[CrCl_2(OH_2)(NH_3)_3]Cl.$$

По всей вероятности, в этом случае образуется *транс*-форма.

Литература. Werner A., Ber. dtsch. chem. Ges., **43**, 2289 (1910).

ТРИХЛОРОТРИПИРИДИНХРОМ

$[CrCl_3Py_3]$.

I. $$\underset{158,38}{CrCl_3} + \underset{137,3}{3Py} = \underset{295,68}{[CrCl_3Py_3]}$$

$CrCl_3$ нагревают с обратным холодильником и с добавлением кристаллика $CrCl_2$ в избытке сухого пиридина. Через некоторое время $CrCl_3$ растворяется с образованием раствора зеленого цвета. Из отфильтрованного раствора при охлаждении кристаллизуется $[CrCl_3Py_3]$. Путем отгонки пиридина из маточного раствора можно это соединение получить почти с количественным выходом.

II. Путем осаждения водой пиридинового раствора зеленого гидрата хлорида хрома $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ получают зеленый порошок, который в основном представляет собой смесь $[CrCl_3Py_3]$ с $[Cr(OH)_2(H_2O)_2Py_2]Cl$. При обработке этой смеси соляной кислотой $[Cr(OH)_2(H_2O)_2\,Py_2]Cl$ переходит в темнокрасный раствор в виде $[Cr(H_2O)_4\,Py_2]Cl_3$ темнокрасного цвета. Остаток состоит из сырого

$[CrCl_3Py_3]$, который растворяют в концентрированной азотной кислоте и снова осаждают путем выливания профильтрованного раствора в воду. Наконец, препарат еще раз перекристаллизовывают из пиридина.

Свойства. Зеленые листочки, хорошо растворимые в пиридине, хлороформе, ацетоне и концентрированной азотной кислоте, трудно растворимые в этиловом спирте, нерастворимые в воде, эфире, бензоле и безине.

Литература. Pfeiffer P., Z. anorg Chem., **24**, 282 (1900); **55**, 99 (1907).

ТРИГЛИЦИНОХРОМ (III)

$(H_2N \cdot CH_2 \cdot COO)_3Cr$

$$\underset{266,50}{CrCl_3 \cdot 6H_2O} + \underset{225,24}{3H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH} + \underset{120,03}{3NaOH} = \underset{274,22}{(H_2N \cdot CH_2 \cdot COO)_3Cr} + 3NaCl + 6H_2O$$

Водный раствор 1 моля зеленого гидрата хлорида хрома кипятят с 3 молями глицина при постепенном добавлении 3 молей NaOH; при этом получают темнокрасный раствор, из которого выделяется фиолетовое соединение, которое отфильтровывают еще в горячем состоянии. Из фильтрата выделяется после охлаждения и стояния над H_2SO_4 в вакууме еще дополнительное количество фиолетового соединения наряду с более крупными красными кристаллами. После отсасывания и высушивания тяжелые красные кристаллы отделяют от более легких фиолетовых путем отмучивания в спирте и таким образом получают эти соединения с квалификацией «чистые для анализа».

Свойства. Красные кристаллы представляют собой глицинохром (III) $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot COO)_3Cr$.

Фиолетовые кристаллы представляют собой так называемый «основной» глицинохром (III)

$$(NH_2 \cdot CH_2 \cdot COO)_2Cr(OH)_2Cr(OOC \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2O.$$

Оба соединения трудно растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях.

Аналогичным образом получают α-аланинхром (III). Если проводят реакцию в концентрированном растворе, то выделяется красный аланинхром (III); при выпаривании получают также и «основной» аланинхром (III).

Литература. Ley H., Ber. dtsch. chem. Ges., **45**, 380 (1912).

КСАНТОГЕНАТ ХРОМА (III)

$[(C_2H_5OCS_2)_3Cr]$

$$\underset{(\cdot 12H_2O)}{KCr(SO_4)_2} + \underset{481,02}{3C_2H_5OCS_2K} = \underset{499,49}{[(C_2H_5OCS_2)_3Cr]} + \underset{415,73}{2K_2SO_4}$$

20 *г* ксантогената калия растворяют в небольшом количестве воды и обрабатывают 23 *г* хромовых квасцов. После отсасывания сине-черное соединение высушивают на глиняных тарелках, растворяют в пиридине и к раствору по каплям добавляют воду до образования неисчезающего помутнения, после чего раствор оставляют в покое для кристаллизации. Затем кристаллы отсасывают и высушивают в вакууме.

Свойства. Темносиний кристаллический порошок, растворимый в органических растворителях, нерастворимый в воде.

Литература. Dubsky J. V., J. prakt. Chem., **90**, 118 (1914).

АЦЕТИЛАЦЕТОНХРОМ (III)

$(C_5H_7O_2)_3Cr$

I. $$\underset{(\cdot 6H_2O)}{Cr(OOCCH_3)_3} + \underset{300,33}{3C_5H_8O_2} = \underset{349,34}{[(C_5H_7O_2)_3Cr]} + \underset{337,25}{}$$

$$+ 3CH_3COOH$$

Смесь из 40 *г* $[Cr(OH_2)_6(OOCCH_3)]_3$ (о получении см. стр. 629), 150 *мл* воды, 40 *г* ацетилацетона и 50 *мл* 2 н. уксусной кислоты нагревают до тех пор, пока все компоненты не перейдут в раствор и пока не начнет выкристаллизовываться внутрикомплексное соединение. После этого смесь кипятят еще в продолжение некоторого времени до тех пор, пока кипение жидкости не начнет сопровождаться сильными толчками. После постепенного охлаждения и перед отсасыванием смесь охлаждают льдом. В качестве первого кристаллизата получают 18 *г* ацетилацетонхрома, который можно перекристаллизовать из смеси хлороформа с бензолом.

II. $$\underset{(\cdot 9H_2O)}{Cr(NO_3)_3} + \underset{300,33}{3C_5H_8O_2} = \underset{349,34}{[(C_5H_7O_2)_3Cr]} + \underset{400,22}{3HNO_3}$$

Спиртовый раствор $[Cr(OH_2)_6](NO_3)_3$ обрабатывают вычисленным количеством ацетилацетона и слабо нагревают с обратным холодильником. После отгонки избытка спирта выкристаллизовывается хромовый комплекс.

Свойства. Красно-фиолетовые кристаллы. Т. пл. 216°; в вакууме может возгоняться. Растворим в спирте, хлороформе, бензоле; практически нерастворим в воде и в петролейном эфире.

Литература. Hein Fr., J. prakt. Chem., **153**, 169 (1939); Gach F., Monatsh. Chem., **21**, 108 (1900).

ХЛОРИСТЫЙ ХРОМИЛ

CrO_2Cl_2

I. $K_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2SO_4 = CrO_2Cl_2 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$

194,21 116,92 196,18 154,92

200 *г* K_2CrO_4 сплавляют с 122 *г* NaCl в глиняном тигле при не слишком высокой температуре, выливают жидкий расплав на листовое железо и разбивают затвердевшую массу на крупные куски. Эти куски обливают в двухлитровой колбе с пришлифованной пробкой 200 *мл* 100%-ной H_2SO_4. Затем тотчас же к колбе присоединяют пришлифованный холодильник, к форштосу которого присоединена пришлифованная колбочка и газоотводная трубка. Когда первоначально бурная реакция становится более спокойной, колбу осторожно нагревают до тех пор, пока не прекратится отгонка CrO_2Cl_2. Сырой продукт очищают путем вторичной перегонки из высушенной аппаратуры с пришлифованными частями, после чего чистый CrO_2Cl_2 тотчас же собирают в высушенные ампулы и запаивают.

II. $K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$

294,22 233,84 294,27 309,84

Можно также добавлять без предварительного сплавления к смеси 50 *г* NaCl и 80 *г* $K_2Cr_2O_7$ (оба исходных вещества должны быть хорошо высушены) по порциям 150 *г* дымящей серной кислоты и далее поступать, как указано при описании метода. I.

Выход составляет около 50% из расчета на $K_2Cr_2O_7$.

III. $CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$

100,01 72,94 154,92

К раствору 50 *г* CrO_3 в 170 *мл* концентрированной соляной кислоты добавляют при охлаждении льдом 100 *мл* концентрированной H_2SO_4 порциями по 20 *мл*. Жидкую смесь выливают в делительную воронку; через 20 мин. спускают нижний слой, состоящий из CrO_2Cl_2, в колбочку с пришлифованной шейкой, просасывают в течение нескольких минут через жидкость сухой воздух и отгоняют сырой CrO_2Cl_2, как было указано при описании метода I.

Свойства. Темнокрасная, на влажном воздухе сильно дымящая жидкость. Ее следует сохранять в запаянных стеклянных сосудах в темноте. Т. кип. 117°; т. пл. 96,5°; D_4^{25} 1,9118.

С горючими неорганическими и органическими веществами она может реагировать со взрывом. В хлорангидридах неорганических кислот равно как в таких органических жидкостях, как $POCl_3$, CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6, растворима.

Литература. I. u. III. Vanino L., Handb. d. präp. Chemie, I, Stuttgart, 1925, S. 713.

II. Moles E., Gomez L., Z. phys. Chem., **80**, 513 (1912).

ХРОМАТ РУБИДИЯ

Rb_2CrO_4

I. $Rb_2CO_3 + CrO_3 = Rb_2CrO_4 + CO_2$

230,97 100,01 286,97

Rb_2CrO_4 получают упариванием водного раствора CrO_3, нейтрализованного Rb_2CO_3 (или RbOH).

Ввиду того что уже при небольшом избытке CrO_3 образуется одновременно и $Rb_2Cr_2O_7$, рекомендуется добавлять некоторый избыток Rb_2CO_3.

II. Rb_2CrO_4 может быть получен также по методу, аналогичному методу получения Cs_2CrO_4.

Свойства. Желтые ромбические кристаллы, изоморфные с K_2CrO_4 и K_2SO_4.

Растворимость в воде:

0	10,3	20	30	40	50	60,4°
38,27	40,23	42,42	44,11	46,13	47,44	48,90%

Литература. Grandeau L., Ann. Chim. Phys., (3) **67**, 228 (1863); Retgers J. W., Z. phys. Chem., 8, 39 (1891); Abeggs Handbuch der Anorganischen Chemie, IV, I, S. 362 (1921).

ДИХРОМАТ РУБИДИЯ (БИХРОМАТ РУБИДИЯ)

$Rb_2Cr_2O_7$

I. $Rb_2CO_3 + 2CrO_3 = Rb_2Cr_2O_7 + CO_2$

230,97 200,02 386,98

$Rb_2Cr_2O_7$ получают при выпаривании раствора молярных количеств Rb_2CO_3 (или RbOH) и CrO_3. II. $Rb_2Cr_2O_7$ получают также по методу, аналогичному методу получения $Cs_2Cr_2O_7$.

Свойства. $Rb_2Cr_2O_7$ триморфен; формы А и Б выделяются при температурах выше 35° из раствора одновременно.

А. Моноклинные кристаллы оранжевого цвета, устойчивые до 300°; D 3,021.

Б. Триклинные красные кристаллы, устойчивые до 300°; D 3,125.

В. Триклинная высокотемпературная модификация; образуется из А или Б при температурах выше 300°; она соответствует триклинной модификации $K_2Cr_2O_7$.

Растворимость в воде:

	14	18	24	30	40	50	65°
А:	4,26	5,42	6,94	9,08	13,22	18,94	28,1%
Б:	4,21	4,96	6,55	8,70	12,90	18,77	27,3%

Литература. Grandeau L., Ann. chim. phys., (3) 67, 227 (1863); Abeggs Handbuch der Anorganischen Chemie, IV, I, S. 362 (1921).

ХРОМАТ ЦЕЗИЯ

Cs_2CrO_4

$$\underset{481,84}{Cs_2Cr_2O_7} + \underset{171,38}{Ba(OH)_2} = \underset{253,37}{BaCrO_4} + \underset{381,83}{Cs_2CrO_4} + H_2O$$

К теплому раствору $Cs_2Cr_2O_7$ добавляют в незначительном избытке $Ba(OH)_2$. Трудно-растворимый $BaCrO_4$ отфильтровывают и раствор упаривают до кристаллизации.

Свойства. Желтые гексагональные или ромбические кристаллы, легко растворимые в воде.

Литература. De Boer J. H., Broos J., Emmens H., Z. anorg. Chem., **191**, 113 (1930).

ДИХРОМАТ ЦЕЗИЯ (БИХРОМАТ ЦЕЗИЯ)

$Cs_2Cr_2O_7$

$$\underset{252,10}{(NH_4)_2Cr_2O_7} + \underset{336,74}{2CsCl} = \underset{481,84}{Cs_2Cr_2O_7} + 2NH_4Cl$$

При взаимодействии теплых растворов $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и CsCl получают после охлаждения оранжево-красные кристаллы $Cs_2Cr_2O_7$, содержащие в количестве приблизительно 5% примесь $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Для разложения аммонийной соли полученный продукт слабо прокаливают и при перекристаллизации получают с превосходным выходом чистый $Cs_2Cr_2O_7$.

Свойства. Оранжево-красные триклинные кристаллы трудно растворимы в холодной, легко—в горячей воде.

Литература. De Boer J. H., Broos J., Emmens H., Z. anorg. Chem., **191**, 113 (1930).

ФТОРОХРОМАТ КАЛИЯ

$K[CrO_3F]$

$$\underset{294,22}{K_2Cr_2O_7} + \underset{40,02}{2HF} = \underset{316,22}{2K[CrO_3F]} + H_2O$$

Измельченный в порошок $K_2Cr_2O_7$ нагревают в платиновой чашке с избытком концентрированной фтористоводородной кислоты до полного растворения. При охлаждении выделяется $K[CrO_3F]$ в виде красных кристаллов.

Свойства. Мол. вес 158,11. Рубиново-красные бипирамиды, легко растворимые в воде. При хранении вещества в стеклянных сосудах стекло разъедается. Кристаллизуется в тетрагональной системе (по типу C_{4h}^5).

Литература. Streng A., Liebigs Ann., **129**, 227 (1864); Ketelaar J. A. A., Wegerif E., Rec. trav. chim., **57**, 1269 (1938).

ХЛОРОХРОМАТ КАЛИЯ

$K[CrO_3Cl]$

$$\underset{294,22}{K_2Cr_2O_7} + \underset{72,94}{2HCl} = \underset{349,14}{2K[CrO_3Cl]} + H_2O$$

I. 50 *г* истертого в тонкий порошок $K_2Cr_2O_7$ растворяют при нагревании до 70° в смеси 65 *мл* концентрированной соляной кислоты с 50 *мл* воды. Раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования. Через 1—2 дня образовавшиеся кристаллы хорошо отсасывают, перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты и высушивают в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4.

II. $$\underset{194,21}{K_2CrO_4} + \underset{154,92}{CrO_2Cl_2} = \underset{349,14}{2K[CrO_3Cl]}$$

Раствор 75 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 125 *мм* горячей воды помещают в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и газоотводной трубкой. К этому раствору при перемешивании по каплям прибавляют 86 *г* CrO_2Cl_2, причем температуру поддерживают при помощи пламени горелки Бунзена на уровне 90—100°. После этого еще в течение 1 часа перемешивают смесь при той же температуре и затем выливают ее в стакан. Через 18 час. образовавшиеся кристаллы отсасывают и сильно спрессовывают, чтобы полностью удалить маточный раствор без промывания. Продукт после этого переносят на глиняную тарелку и, покрыв часовым стеклом, оставляют его стоять на 10 час. Выход 109 *г* (81% из расчета на K_2CrO_4).

Из маточного раствора можно путем $1^1/_2$-часового охлаждения до 0° получить еще около 16 *г* менее чистого $K[CrO_3Cl]$. Этот продукт затем очищают, медленно прибавляя 700—800 *мл* CCl_4 при помешивании к отфильтрованному раствору 30 *г* неочищенного продукта в 100 *мл* ацетона, и таким образом получают еще 16—17 *г* чистого $K[CrO_3Cl]$.

Свойства. Мол. вес 174,56. Оранжево-желтые блестящие кристаллические иглы, растворимые в ледяной уксусной кислоте и ацетоне. В воде происходит гидролитическое расщепление. При нагревании до 100° соль выделяет хлор. D 2,497.

Литература. I. Vanino L., Handb. d. präp. Chemie, I, Stuttgart, 1925, S. 321.

II. Sisler H. H., in Fernelius. W. C., Inorganic Syntheses, v. II, New York—London, 1946, p. 208.

БРОМОХРОМАТ КАЛИЯ

$K[CrO_3Br]$

$$K_2Cr_2O_7 + 2HBr = 2K[CrO_3Br] + H_2O$$
294,22 161,86 438,06

Кипящий насыщенный раствор $K_2Cr_2O_7$ наливают в стакан, погруженный в смесь льда с солью и стоящий в хорошо действующем вытяжном шкафу. Тотчас же одним приемом добавляют тройное против теоретически вычисленного количество концентрированной (45%-ной) бромистоводородной кислоты, после чего наступает сильное выделение брома. При этом смесь сильно перемешивают, лучше всего с помощью механической мешалки, до тех пор, пока реакционная смесь не охладится до 0°. Выделившийся на дно $K[CrO_3Br]$ тотчас же отсасывают через стеклянный пористый фильтр, промывают спиртом и эфиром, высушивают в эксикаторе над P_2O_5 и сохраняют, защитив его от доступа влаги.

Выход 60—70%.

Свойства. Мол. вес 219,03. Коричневые кристаллы, подвергающиеся гидролизу при действии воды или даже под влиянием влаги из воздуха. Их можно перекристаллизовать из бромистоводородной кислоты. При нагревании сухой соли происходит отщепление брома.

Литература. Heintze, J prakt. Chem., (2) 4, 225 (1871).

ИОДОХРОМАТ КАЛИЯ

$K[CrO_3J]$

$$K_2Cr_2O_7 + 2HJ = 2K[CrO_3J] + H_2O$$
294,22 255,84 532,04

Тонкоизмельченный в порошок $K_2Cr_2O_7$ медленно нагревают в фарфоровой чашке с избытком концентрированной иодистоводородной кислоты, не доводя реакционную смесь до кипения. При медленном охлаждении получают $K[CrO_3J]$ в виде хороших кристаллов. После отсасывания препарат ставят в вакуум-эксикатор.

Свойства. Мол. вес. 266,03. Гранатово-красные кристаллы, окрашенные в присутствии примеси иода в коричневый цвет; при действии воды происходит гидролиз с образованием $K_2Cr_2O_7$ и HJ; при нагревании выделяется иод.

Литература. Guyot M. P., J. prakt. Chem., (2) 4, 33 (1871).

ТЕТРАПЕРОКСОХРОМАТ (V) КАЛИЯ

K_3CrO_8

Это вещество получают из KOH, CrO_3 и H_2O_2.

Смесь из 25 *мл* 50%-ного раствора CrO_3, 100 *мл* 25%-ного раствора KOH и 100 *мл* воды охлаждают в холодильной смеси до тех пор, пока не начнет выделяться лед. При встряхивании добавляют к смеси по каплям 30 *мл* 30%-ной H_2O_2, следя за тем, чтобы раствор не нагрелся выше 0°. Первоначально красно-желтый раствор очень скоро приобретает черно-коричневую окраску. Выпавшую через 1—2 часа на дно сосуда соль отсасывают, промывают 95%-ным спиртом до тех пор, пока фильтрат не будет стекать в виде бесцветной жидкости, затем осадок промывают эфиром и сохраняют в закрытом сосуде. Выход достигает приблизительно 50% из расчета на введенную в реакцию H_2O_2.

Свойства. Мол. вес 297,30. Красно-бурые кристаллы, устойчивые без разложения в течение месяцев, умеренно растворимы в холодной воде, нерастворимы в спирте и эфире.

Литература. Riesenfeld E. H., Wohlers H. E., Kutsch W. A., Ber. dtsch. chem. Ges., **38**, 1887 (1905).

ПЕНТАПЕРОКСОДИХРОМАТ АММОНИЯ

$(NH_4)_2Cr_2O_{12} \cdot 2H_2O$

Этот препарат получают из NH_4Cl, CrO_3 и H_2O_2.

Для получения синей аммонийной соли поступают так же, как и при получении K_3CrO_8 (см. выше). Применяемые количественные соотношения: 100 *мл* воды, 5 *мл* концентрированной соляной кислоты, 10 *г* NH_4Cl, 10 *мл* 50%-ного раствора CrO_3 и 25 *мл* 30%-ной H_2O_2. Полученный продукт слегка промывают 90%-ным спиртом.

Свойства. Мол. вес 386,13. Фиолетово-черный кристаллический порошок, образованный плоскими призмами, обнаруживающими в сильной степени плеохроизм (цвет светлокрасно-бурый и темносине-фиолетовый), устойчив на холоду при хранении в эксикаторе в течение нескольких дней, на воздухе полностью переходит в течение 24 часов в $(NH_4)_2CrO_4$. При 50° происходит разложение со взрывом, причем образуется Cr_2O_3. В ледяной воде растворим с образованием раствора, окрашенного в фиолетово-коричневый цвет.

Литература. Riesenfeld E. H., Wohlers H. E., Kutsch W. A., Ber. dtsch. chem. Ges., 38, 1888 (1905); Wiede O. F., ibid., 31, 518 (1898); Schwarz R., Giese H., ibid., 66, 310 (1933).

ДИПЕРОКСОТРИАММИНХРОМ (IV)

$(NH_3)_3CrO_4$

Этот препарат получают из NH_4OH, CrO_3 и H_2O_2.

25 *мл* 10%-ного раствора NH_4OH и 5 *мл* 50%-ного раствора CrO_3 при 0° обрабатывают по каплям 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 и раствор остав-

ляют стоять в течение одного часа в охлаждающей смеси. После этого раствор с выделившимися в большом количестве $(NH_4)_2Cr_2O_7$ нагревают приблизительно при 50° до тех пор, пока не приостановится обильное выделение газа и пока соль не растворится почти до конца. Наконец, раствор фильтруют и снова охлаждают до 0°. Выкристаллизовавшийся $(NH_3)_3CrO_4$ отсасывают, промывают абсолютным спиртом и эфиром и высушивают в эксикаторе над KOH.

Выход около 0,3 *г*.

Синоним. Хромтетроксидтриаммин или триамминхромтетроксид.

Свойства. Мол. вес 167,11; светлокоричневые иглы; растворим в разбавленном аммиаке; в воде растворим с частичным разложением, в других растворителях нерастворим. $D^{15,8°}$ 1,964.

Литература. Riesenfeld E. H., Ber. dtsch. chem. Ges., 38, 4070 (1905); Wiede O. F., ibid., **30**, 2180 (1897); относительно валентности: Bhatnagar S. S., Prakash B., Hamid A., J. Chem. Soc., (London), **1938**, 1432.

ТИОХРОМИТ НАТРИЯ

$NaCrS_2$

Тиохромит натрия получают при взаимодействии K_2CrO_4 со сплавом соды с серой.

Хорошо перемешанную смесь из 1 части K_2CrO_4 с 30 частями $KNaCO_3$ и с 30 частями серы нагревают в закрытом тигле из спекшегося глинозема в электрической печи в течение 30—60 мин. до 750—850° и дают расплавленной массе медленно охладиться. Охладившуюся массу после растворения в воде несколько раз декантируют с разбавленным раствором NaOH и тиохромит отфильтровывают. Промывание осуществляют сначала разбавленным спиртовым раствором NaOH, затем чистым спиртом и наконец эфиром. Соединение получается, несмотря на присутствие и применение калиевых солей, без примеси калия.

Свойства. Мол. вес 139,13. Кристаллический серочерный агрегат с зеленоватым отблеском; при температуре выше 800° образуются прекрасно оформленные гексагональные листочки, которые в проходящем свете имеют гранатово-красный цвет. *D* 3,2.

Во влажном состоянии на воздухе быстро происходит потемнение и разложение. Кристаллизуется по объемному типу D_{3i}^5—$R\bar{3}m$.

Литература. Rüdorff W., Stegemann K., Z. anorg. Chem., 251, 379 (1943); Schneider R., J. prakt. Chem., 56, 415 (1897).

ПОЛИФЕНИЛХРОМОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

«Сырой бромид»

В принципе получение сырого бромида, исходного материала для получения всех описанных ниже фенилхромовых соединений, протекает в соответствии с уравнением

$$9CrCl_3 + 12C_6H_5MgBr \longrightarrow (C_6H_5)_5CrBr + (C_6H_5)_4CrBr + (C_6H_5)_3CrBr + 6CrCl_2$$

а) ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Исходными материалами служат 3 порции реактива Гриньяра—каждая из 25 *г* магниевых стружек, 200 *мл* эфира (высушенного над натрием), 150 *г* бромбензола и одного кристаллика иода. Кроме того, необходимо иметь 8 *л* эфира (высушенного над натрием), 8 *кг* хлороформа и 120 *г* $CrCl_3$ (возогнанного).

б) ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $CrCl_3$ С C_6H_5MgBr

Сначала очищенный $CrCl_3$ измельчают в порошок (см. стр. 616), перетирая его в средней по величине ступке порциями каждый раз не более того количества, которое помещается на кончике шпателя, и затем, просеивая порошок через медное сито с 40 отверстиями, приводимое в движение механически. Сито, засоренное после 1—2 часов применения, очищают тонкой острой струей воды и высушивают спиртом и эфиром. Продолжительность просеивания для взятых 120 *г* $CrCl_3$ достигает приблизительно 6 час.

Три одновременно приготовленные из упомянутых материалов порции растворов фенилмагнийбромида равномерно распределяют после добавления в каждую по 200 *мл* сухого эфира в две хорошо высушенные склянки для отсасывания емкостью 4—5 *л* при осторожном декантировании от неиспользованного магния. Осадок еще раз промывают абсолютным эфиром и по порциям выливают в охлажденные льдом с поваренной солью склянки для отсасывания. В каждую склянку помещают порцию суспензии, состоящую из 60 *г* просеянного $CrCl_3$ в 150 *мл* абсолютного эфира. Пропускают в обе порции реакционной смеси в течение 4 час. азот, и сильно перемешивают без доступа влаги при помощи механической мешалки (2000 об/мин.). В это время непрерывно следят за хорошим охлаждением. Затем сосуды на ночь оставляют стоять во льду.

в) РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ЛЬДОМ И СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Содержимое одной из склянок для отсасывания выливают при непрерывном помешивании на смесь из 750 *г* льда с 50 *мл* концентрированной H_2SO_4, находящуюся в большом стеклянном толстостенном стакане (высотой 50 *см*).

При этом на черно-коричневой липкой массе образуется оранжево-желтый маслянистый слой.

Крепко приставшую к стенкам колбы для отсасывания и к мешалке корку удаляют, отскребая ее и вытряхивая со льдом и с разбавленной серной кислотой. После отгонки главного количества эфира при помощи водоструйного насоса эфирную красную эмульсию фенилхрома отделяют от водного слоя в большой делительной воронке.

г) ЭКСТРАГИРОВАНИЕ СЫРОГО БРОМИДА ХЛОРОФОРМОМ

Водный слой встряхивают с хлороформом до тех пор, пока этот растворитель не окрасится в грязно-желтый цвет. Путем добавления кизельгура можно в данном случае помешать появлению эмульсии. Отдельные темно-оранжево-красные экстракты тотчас же нейтрализуют действием $NaHCO_3$; для этой цели их выливают в упомянутый выше большой толстостенный стакан, содержащий горсть льда, и каждый раз добавляют при встряхивании по одной порции раствора $NaHCO_3$ и суспензии. К эфирной эмульсии фенилхрома, сохраняемой в течение этого времени в темноте, добавляют некоторое количество кизельгура и подвергают ее встряхиванию, причем органические соединения хрома осаждаются в результате их адсорбции. Адсорбат отсасывают и вместе с фильтровальной бумагой сильно встряхивают в делительной воронке с хлороформом. Отделенные от остатков фильтровальной бумаги и от кизельгура экстракты в хлороформе присоединяют к другим экстрактам, уже находящимся в толстостенном стакане, и сильно перемешивают смесь с раствором $NaHCO_3$. Раствор в хлороформе после его погружения на дно сосуда отделяют при помощи делительной воронки, добавляют к нему для высушивания прокаленного K_2CO_3 и оставляют на 2—3 часа или на ночь стоять в холодильнике.

д) ОТГОНКА ХЛОРОФОРМА

Работа проводится с использованием установки, изображенной на рис. 274. Капельную воронку, присоединенную к отогнутому форштосу *1* холодильника Либиха, наполняют экстрактом в хлороформе, каждый раз отфильтрованным от K_2CO_3. Холодильник Либиха длиной около 1 *м* с внутренней трубкой диаметром около 2 *см*, в которую из капельной воронки вливают раствор, наполняют предварительно нагретой до 45—50° водой, прошедшей через металлический нагреватель с присоединенной к нему контрольной склянкой. Тщательно наблюдают за температурой воды, циркулирующей в этой склянке.

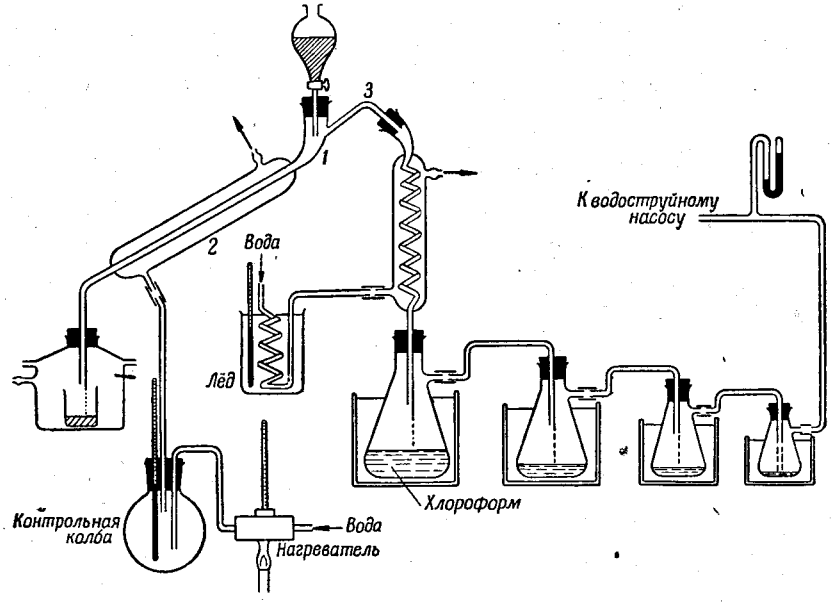


Рис. 274. Получение «сырого бромида» в качестве исходного вещества для приготовления соединений полифенилхрома.
1—форштос; *2*—нижняя часть холодильника; *3*—боковая трубка.

Хлороформ быстро испаряют при присоединении верхней части «холодильника» к вакууму и его пары пропускают через оледенелый форштос в охлажденный ледяной водой змеевик, в котором он конденсируется и по каплям падает в четырехлитровую склянку для отсасывания. В нижней части холодильника густой красно-бурый сироп сырого бромида медленно стекает в подставленный приемник, находящийся в герметически закрытом сосуде Витта. Отходящая от этого сосуда трубка для отсасывания снабжена капилляром и хлоркальциевой трубкой. Приток жидкости из капельной воронки регулируют таким образом, чтобы в форштосе *1* кипящим хлороформом не захватывалось кверху никаких окрашенных составных частей. При тщательной перегонке боковая трубка *3* должна оставаться совершенно бесцветной. Если бы оказалось, что нижняя часть форштоса *1* слишком сильно покрыта корками вещества, то в целях их растворения из капельной воронки выпускают сильную струю. При

этом обыкновенно приходится считаться с перебрасыванием небольшого количества сырого бромида в боковую трубку *3*.

Хлороформ конденсируется последовательно в четырех склянках для отсасывания уменьшающейся величины (4, 3, 2 и 1 *л*), герметически присоединенных друг к другу. К последней склянке присоединен водоструйный насос с манометром, который должен показывать давление 25—30 *мм* рт. ст. Более высокое давление свидетельствует о том, что охлаждение было недостаточным. Вода в охлаждающем змеевике проходит через медный змеевик длиной 1 *м*, охлаждаемый в толстостенном стакане льдом с небольшим количеством соли. Общий расход охлаждающих средств составляет 3—4 бруска льда и 2 ведра неочищенной соли, применяемой для корма скота. Продолжительность отгонки составляет 10—12 час.

По окончании отгонки «холодильник», а при необходимости и охлаждающий змеевик, промывают хлороформом и этот раствор добавляют к экстракту сырого бромида. Темный вязкий экстракт перемешивают с эфиром для удаления образовавшейся в довольно большом количестве в качестве побочного продукта дифенила до тех пор, пока проба последнего при испарении не будет уже оставлять никакого остатка. В заключение продукт, сделавшийся в результате экстрагирования дифенила очень вязким, высушивают в вакууме над концентрированной серной кислотой, причем улетучивание эфира вызывает вспучивание препарата с образованием вязкой, часто становящейся совершенно твердой и сухой пены, которую затем легко можно растереть в порошок.

Полученный таким образом сырой бромид представляет собой оранжево-бурый аморфный порошок, соответственно густую пенистую лакообразную массу, которая, в особенности если ее высушить в вакууме над $CaCl_2$, может без доступа света и на холоду оставаться устойчивой в течение месяцев.

Выход составляет не более чем 20% по отношению к взятому в реакцию $CrCl_3$. Он легко понижается, если не будет обеспечено достаточное охлаждение и если не будет обращено должного внимания на хорошее перемешивание $CrCl_3$, в особенности в течение первого получаса после его внесения в смесь.

В этом случае может случиться, что реакция будет ускоряться даже при сильном внешнем охлаждении до взрыва и что при бурном разогревании эфир отгонится в течение нескольких минут. Разумеется, в этом случае выход упадет до нуля. Присутствующее при реакции количество эфира на выход оказывает влияние: при обильном количестве эфира выход повышается, в противоположном же случае—понижается.

Литература. Hein Fr., Ber. dtsch. chem. Ges., **54**, 1909 (1921); Hein Fr. ibid., **61**, 735 (1928).

ГИДРООКИСЬ ПЕНТАФЕНИЛХРОМА

$[(C_6H_5)_5Cr(H_2O)_2]OH \cdot 2H_2O$

Гидроокись пентафенилхрома получают из бромида полифенилхрома, так называемого сырого бромида (о получении см. выше «Сырой бромид») путем взаимодействия с KOH. Около 10 *г* высушенного над концентрированной H_2SO_4 сырого бромида растворяют в возможно меньшем количестве абсолютного спирта, не обращая внимания на могущий остаться незначительный остаток, после чего его также обрабатывают как можно более концентрированным и профильтрованным раствором 2—3 *г* KOH в абсолютном спирте. Затем для полного осаждения KBr раствор разбавляют равным объемом абсолютного эфира. Отфильтрованный через 1—2 часа от выделившегося KBr раствор упаривают над концентрированной H_2SO_4 в вакууме до тех пор, пока черно-коричневый остаток не начнет загустевать. Этот остаток размешивают тотчас же после охлаждения льдом приблизительно с 150 *мл* охлажденного льдом хлороформа (или, еще лучше, анизола). При этом фенилхромовые основания переходят со вспениванием в раствор. Совершенно прозрачный отфильтрованный раствор в хлороформе или в анизоле покрывают, наконец, слоем приблизительно 100 *мл* кипяченой и также охлажденной льдом дестиллированной воды и затем при непрерывном охлаждении и частом встряхивании оставляют смесь на 3—4 часа. При этом фенилхромовые соединения переходят в значительных количествах в воду, что обнаруживается по оранжево-красному цвету и образованию атласного отблеска кристалликов в жидкости. Через несколько минут начинается кристаллизация гидроокиси пентафенилхрома в виде красивых золотисто-оранжевых листочков, пока, наконец, при правильно полученном сыром бромиде почти вся жидкость не закристаллизуется с образованием густой яркооранжевой кристаллической кашеобразной массы.

Хлороформный слой раствора сохраняет, повидимому, без изменения, несмотря на значительное выделение фенилхромовых оснований, свой почти непрозрачный черно-коричне-

вый цвет (что служит признаком того, что в сыром бромиде содержатся в значительном количестве еще и другие фенилхромовые соединения). После окончания кристаллизации слой раствора в хлороформе, по возможности, отделяют от кристаллической кашеобразной массы, суспендированной преимущественно в воде, и отсасывают выкристаллизовавшееся основание. Вторая экстракция раствора в хлороформе водой в большинстве случаев дает еще небольшое количество кристаллического основания. После промывания небольшими количествами хлороформа и воды основание растворяют для дальнейшей очистки, иногда при небольшом нагревании, в возможно меньшем количестве спирта и из профильтрованного раствора его осторожно осаждают чистым влажным эфиром.

Чистый продукт отсасывают после приблизительно часовой кристаллизации, два раза промывают абсолютным эфиром, к которому прибавлено несколько капель спирта и, наконец, промывают чистым эфиром. Препарат, не содержащий после нескольких минут стояния на воздухе эфира, сохраняют над приблизительно 30%-ным раствором КОН при пониженном давлении; при этих условиях он представляет собой самое устойчивое соединение фенилхромового типа. Однако защита от действия кислорода, света и тепла необходима также и в этом случае. Выход кристаллического основания на 80 *г* $CrCl_3$ составляет около 1—2 *г*.

Свойства. Мол. вес $[(C_6H_5)_5Cr(H_2O)_2]OH \cdot 2H_2O$ 526,58.

Золотисто-оранжевые блестящие листочки или иглы. Т. пл. 104—105°. Мало растворим в воде, хлороформе, ацетоне, этилацетате и нитробензоле, нерастворим в эфире, четыреххлористом углероде и бензине, легко растворим в этиловом спирте и метаноле. Растворы основания обладают сильнощелочной реакцией; они осаждают из растворов солей тяжелых металлов соответствующие гидроокиси, вытесняют NH_3 из аммонийных солей и поглощают двуокись углерода. Над $CaCl_2$ в вакууме они теряют в течение 12 час. $2H_2O$, а дальнейшие $2H_2O$ улетучиваются лишь в течение целого дня над P_2O_5 в вакууме. При этом окраска переходит от коричневато-оранжевой в темнооливково-бурую. Эта перемена окраски обратима, однако при более длительном хранении основания в таком вполне сухом состоянии оно очень скоро претерпевает далеко идущее разложение.

Литература. Hein Fr., Ber. dtsch. chem. Ges., 54, 1923 (1921).

ИОДИД ТЕТРАФЕНИЛХРОМА

$[(C_6H_5)_4Cr]J$

Этот препарат получают из гидроокиси пентафенилхрома и KJ.

Гидроокись пентафенилхрома встряхивают с хлороформом и с концентрированным водным раствором KJ. Полученные таким путем экстракты в хлороформе промывают один раз водой, фильтруют и концентрируют, отгоняя хлороформ в вакууме приблизительно при 50°, причем иодид уже частично выделяется в виде кристаллов. После окончания кристаллизации путем охлаждения соль отфильтровывают, промывают небольшим количеством хлороформа и отжимают от приставшего хлороформа.

Свойства. Мол. вес 487,33 (без хлороформа). Темнокоричневые листочки, которые быстро выветриваются, выделяя присоединенный хлороформ; для ускорения этого процесса их можно слегка нагреть до температуры не выше 50°. Т. пл. 178° (при разложении) после предварительного обогревания до 165—170°. Легко растворим в пиридине и в феноле, хорошо растворим в спирте, хлороформе, ацетоне и этилацетате, почти нерастворим в бензоле и воде, нерастворим в эфире и бензине. Из фенольноэфирного раствора соль может быть получена при осторожном добавлении дальнейшего количества эфира в виде кристаллов, напоминающих снежинки.

Литература. Hein Fr., Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2716 (1921).

ГИДРООКИСЬ ТЕТРАФЕНИЛХРОМА

$[(C_6H_5)_4Cr]OH \cdot 3H_2O$

$$\underset{974,64}{2[(C_6H_5)_4Cr]J} + \underset{231,76}{Ag_2O} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{(\cdot 3H_2O)\ 862,96}{2[(C_6H_5)_4Cr]OH} + 2AgJ$$

Около 0,2 *г* иодида тетрафенилхрома размешивают с 10 *мл* холодного, как лед, хлороформа и с 10 *мл* воды, не содержащей двуокиси углерода, и затем встряхивают при охлаждении ледяной водой с пятикратным эквивалентным количеством свежеприготовленной влажной и не содержащей карбоната Ag_2O (о получении см. стр. 478) до тех пор, пока слой раствора в хлороформе не будет лишь слабо окрашен в желтый цвет. После этого хлороформ отделяют, водный окрашенный в оранжевый цвет раствор основания декантируют через фильтр от илистого осадка, состоящего из Ag_2O—AgJ, и, наконец, остаток несколько раз встряхивают с небольшими порциями не содержащей двуокиси углерода воды до тех пор, пока эта вода не будет стекать с фильтра практически бесцветной.

Прозрачный водный раствор упаривают в вакууме при 40—45° до состояния красно-бурой сиропообразной массы, которую для очистки от небольшого количества продуктов разложения разбавляют небольшим количеством абсолютного спирта и затем фильтруют. Спиртовый фильтрат образует, наконец, будучи упа-

рен в вакууме над концентрированной H_2SO_4, после прибавления к нему по каплям эфира и при поцарапывании стенок сосуда стеклянной палочкой красивые оранжевые кристаллики в виде листочков, которые отфильтровывают и промывают сначала эфиром, содержащим спирт, а затем чистым эфиром. Выход 40%.

Раствор основания получают также при встряхивании раствора иодида тетрафенилхрома в метиловом спирте с избытком Ag_2O до исчезновения реакции на иод. Этот раствор фильтруют и упаривают над H_2SO_4, после чего при добавлении эфира из него выделяется кристаллическая гидроокись тетрафенилхрома.

Свойства. Мол. вес 431,47. Оранжевые кристаллические листочки. Т. пл. 104—105° (после предварительного нагревания до 95°). Из 3 молей воды после продолжительного стояния над $CaCl_2$ в вакууме выделяется 1 моль. Основание очень хорошо растворимо в воде (характерное отличие от гидроокиси пентафенилхрома!), растворимо в этиловом спирте и в метаноле, однако трудно растворимо в хлороформе и нерастворимо в эфире и бензоле.

Литература. Hein Fr., Schwartzkopff O., Ber. dtsch. chem. Ges., 57, 11 (1924).

ИОДИД ТРИФЕНИЛХРОМА

$[(C_6H_5)_3Cr]J$

Из сырой смеси оснований после отделения гидроокисей пента- и тетрафенилхрома получают при добавлении KJ иодид трифенилхрома.

К 50 *мл* оставшегося при получении гидроокиси пентафенилхрома водного раствора сырой смеси оснований добавляют при охлаждении льдом раствор чистого антранилата калия (полученного из 3 *г* антраниловой кислоты и 2 *г* KOH в 10 *мл* воды). При этом выделяется количественно в виде оранжево-желтого аморфного осадка антранилат тетрафенилхрома, который отсасывают без промывания. Фильтрат обрабатывают избытком KJ, после чего встряхивают образовавшийся иодид трифенилхрома с хлороформом. Соединенные вместе, высушенные лишь в течение короткого времени действием Na_2SO_4 экстракты в хлороформе после их концентрирования путем отгонки хлороформа постепенно размешивают при 40—50° с 8—10-кратным объемом абсолютного эфира. При этом выделяется $[(C_6H_5)_3Cr]J \cdot C_2H_5OC_2H_5$ в виде легкоподвижного светлооранжевого масла, которое быстро при размешивании затвердевает и может быть растерто под эфиром в порошок. Для удаления хлороформа стоящий над осадком слой эфира меняют 2—3 раза. При этом следует обращать внимание на то, чтобы препарат не сделался снова липким в результате поглощения воды при слишком долгом соприкосновении с воздухом.

Полученный порошок высушивают над концентрированной H_2SO_4 в вакууме до постоянного веса. Выход около 1,5 *г*.

Свойства. Мол. вес 410,23. Желтый аморфный порошок, мало растворимый в холодной воде, немного растворимый в горячей воде, легко растворимый в хлороформе, спирте, водно-спиртовых смесях. Устойчивость при хранении над концентрированной H_2SO_4 в вакууме чрезвычайно велика, но в присутствии воздуха незначительна.

Литература. Hein Fr., Ber. dtsch. chem. Ges., 54, 2741 (1921); Hein Fr., Meininger H., Z. anorg. Chem., 145, 115 (1925); Hein Fr., Markert E., Ber. dtsch. chem. Ges., 61, 2261 (1928).

РАСТВОР ГИДРООКИСИ ТРИФЕНИЛХРОМА

$[(C_6H_5)_3Cr]OH$

$$\underset{820,44}{2[(C_6H_5)_3Cr]J} + \underset{231,76}{Ag_2O} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{600,64}{2[(C_6H_5)_3Cr]OH} + \underset{469,58}{2AgJ}$$

Раствор приблизительно 1 *г* иодида трифенилхрома в 30—40 *мл* хлороформа хорошо встряхивают при охлаждении льдом с Ag_2O (полученной из 3 *г* $AgNO_3$) и 40 *мл* не содержащей воздуха дестиллированной воды до тех пор, пока раствор основания не будет содержать галогена.

После отделения хлороформа и илистого осадка, состоящего из $AgJ—Ag_2O$, раствор гидроокиси трифенилхрома готов к употреблению.

Литература. Hein Fr., Meininger H., Z. anorg. Chem., 145, 116 (1925).

МОЛИБДЕН

Mo

I. $$\underset{143,95}{MoO_3} + \underset{67,3\ л}{3H_2} = \underset{95,95}{Mo} + \underset{54,06}{3H_2O}$$

MoO_3, получаемый при нагревании молибдата аммония, сначала предварительно восстанавливают приблизительно при 500° (в связи с его летучестью при более высоких температурах) в токе водорода до более низких нелетучих окислов и затем эти окислы восстанавливают приблизительно при 1000° до металлического молибдена. Металлу дают охладиться в токе водорода и получают его в виде серо-черного порошка.

II. $$\underset{383,85}{3MoO_2} + \underset{107,88}{4Al} = \underset{287,85}{3Mo} + \underset{203,88}{2Al_2O_3}$$

Вследствие летучести MoO_3 исходят из MoO_2, получаемого путем восстановления MoO_3 водородом при темнокрасном калении. В глиняном тигле, выложенном сухим песком, приводят с помощью зажигательной смеси во взаимодействие 80 *г* MoO_2 с 21 *г* алюминиевого порошка (лучше алюминия, измельченного до величины крупинок песка). После охлаждения тигель разбивают и получают около 50 *г* сплавленного молибдена в виде королька, что приблизительно соответствует выходу 90%. При загрузках 60 или 40 *г* MoO_2 выход снижается до 70—80%. Металл содержит 98—98,5% молибдена, а также немного кремния, железа и алюминия.

Свойства. Компактный молибден имеет светлую окраску и серебряный блеск. Порошкообразный металл в зависимости от степени раздробления имеет светлосерый или черно-серый цвет.

Т. пл. 2620°. D^{10} 10,23; твердость 5,5. С трудом поддается действию неокислительных кислот и щелочей. Кристаллизуется в кубических кристаллах объемноцентрической структуры.

Литература. Funk H., Darstellung der Metalle im Laboratorium, Stuttgart, 1938, S. 69 ff; Biltz H., Gärtner R., Ber. dtsch. chem., Ges., 39, 3370 (1906).

ДВУХЛОРИСТЫЙ МОЛИБДЕН [ХЛОРИД МОЛИБДЕНА (II)]

Mo_3Cl_6

I. $$6MoCl_3 = Mo_3Cl_6 + 3MoCl_4$$
$$121{,}39 \quad 50{,}06 \quad 71{,}33$$

(Числа уменьшены в 10 раз)

При нагревании 20 *г* чистого $MoCl_3$ в лодочке в токе азота, не содержащего кислорода, до красного каления получается светложелтый, «чистый для анализа» Mo_3Cl_6 с выходом 93%.

II. $$3Mo + 3COCl_2 = Mo_3Cl_6 + 3CO$$
$$287{,}85 \quad 296{,}76 \quad 500{,}59$$

Над 8 *г* самого чистого молибдена в тугоплавкой трубке из иенского стекла в течение 30 мин. при температуре около 610° пропускают ток $COCl_2$ (со скоростью 3 пузырька в секунду). Выход 90%; 0,5% теряется в виде побочных продуктов, а остаток состоит из не вступившего в реакцию молибдена. Нагревание осуществляют при помощи регулируемой электрической печи, предварительно откалиброванной на 610°. Спекшуюся массу, образовавшуюся при реакции, растирают в тонкий порошок и несколько раз экстрагируют с обратным холодильником смесью 95 частей эфира и 5 частей спирта. Из профильтрованного золотистожелтого раствора образуется в вакууме чешуйчатый остаток, распадающийся при растирании в светложелтую пыль. Это соединение соответствует соединению состава $Mo_3Cl_6 \cdot C_2H_5OH$, из которого спирт не удается удалить без разложения.

Свойства. Аморфный, устойчивый по отношению к действию воздуха порошок матово-желтого цвета, неплавкий и нелетучий. Нерастворим в воде, ледяной уксусной кислоте, толуол D_4^{25} 3,714 и бензине. Растворим в спиртах, ацетоне и пиридине.

Литература. I. Biltz W., Fendius C., Z. anorg. Chem., **172**, 384 (1928).
II. Lindner K., Haller E., Helwig H., Z. anorg. Chem., **130**, 210 (1923).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ МОЛИБДЕН [ХЛОРИД МОЛИБДЕНА (III)]

$MoCl_3$

$$MoCl_5 + H_2 = MoCl_3 + 2HCl$$
$$273{,}24 \quad 22{,}4\ л \quad 202{,}32$$

Для получения $MoCl_5$ (см. стр. 644) и для последующего восстановления его до $MoCl_3$ пользуются реакционной трубкой, изображенной на рис. 275.

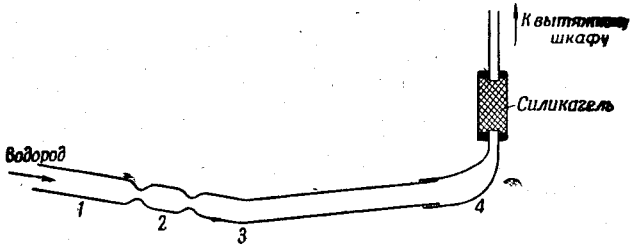


Рис. 275. Получение треххлористого молибдена.
1—трубка длиной 32 *см*, в которой получают $MoCl_5$; *2*—часть трубки длиной 8 *см*, в которую возгоняют $MoCl_5$; *3*—часть трубки длиной 60—75 *см*, в которой происходит восстановление; *4*—форшлос.
Диаметр трубки 2—2,5 *см*, в суженных частях 1—1,2 *см*.

В трубку помещают 6 *г* порошка молибдена и приготовляют из него $MoCl_5$ (см. описание получения этого препарата), который возгоняют в токе Cl_2 в части трубки *2* и *3*. После охлаждения вытесняют хлор двуокисью углерода, а последний—сухим водородом, не содержащим кислорода. Затем трубку нагревают слева около наиболее низкой ее части *2* приблизительно до 250° так, чтобы трубка на протяжении 5—10 *см* наполнилась красными парами. Через некоторое время можно заметить в конце трубки, перед которым для защиты от проникновения влаги присоединяют наполненную силикагелем трубочку, появление HCl в виде белого тумана. При испарении $MoCl_5$, все время стекающего в наиболее низкое место, образуется медно-красный налет.

Постепенно нагревание производят все более вправо до тех пор, пока весь $MoCl_5$ не перейдет в $MoCl_3$. При этом следует избегать перегревания. Восстановление продолжается 2—3 часа. Наконец, вместо водорода пропускают высушенную двуокись углерода, остаток $MoCl_5$ отгоняют из части трубки *2* и перегоняют над

$MoCl_3$, причем в препарате не должен оставаться $MoCl_5$. Избыток $MoCl_5$ отгоняют в форштос *4*, плотно присоединенный при помощи асбеста. После охлаждения реакционную трубку разрезают на несколько частей и выталкивают кристаллы стеклянной палочкой. Выход 4—6 *г* $MoCl_3$.

Свойства. Порошок медно-красного или буро-красного цвета, устойчивый к действию воздуха, трудно растворимый в пиридине, нерастворимый в воде, спирте и эфире. С концентрированной H_2SO_4 он образует синий раствор. D_4^{25} 3,578.

Литература. Biltz H., Biltz W., Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie 3. u 4. Aufl., 1920; Biltz W., Fendius C., Z. anorg. Chem., **172**, 389 (1928); Liechti L. P., Kempe B., Liebigs Ann., **169**, 344 (1873); Rosenheim A., Abel G., Lewy R., Z. anorg. Chem., **197**, 200 (1931).

ПЯТИХЛОРИСТЫЙ МОЛИБДЕН [ХЛОРИД МОЛИБДЕНА (V)]

$MoCl_5$

$$2Mo + 5Cl_2 = 2MoCl_5$$
191,90 *110,0 л* 546,48

Для хлорирования молибдена служит прибор, изображенный на рис. 276. Во время опыта к концу трубки *1* присоединяют при помощи

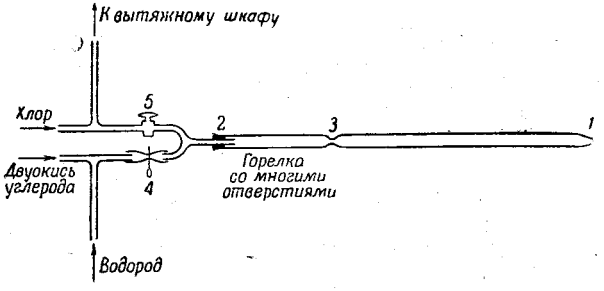


Рис. 276. Получение пятихлористого молибдена.

1—конец трубки; *2*—часть трубки, обогреваемая горелкой со многими отверстиями; *3*—сужение; *4*—зажим; *5*—кран. Общая длина реакционной трубки около 1 *м*; длина части 2—3 равна 30 *см*; диаметр трубки равен 2÷2,5 *см*, в сужениях 1—1,2 *см*.

широкой резиновой трубки еще один, направленный кверху отрезок широкой стеклянной трубки. В левую часть реакционной трубки *2—3* вносят 6—10 *г* молибдена (о получении см. стр. 642). Затем через трубку пропускают двуокись углерода и водород (оба газа очищены от примеси кислорода и хорошо высушены) до тех пор, пока из включенных перед трубкой промывных склянок не будет совершенно вытеснен воздух. Затем ток двуокиси углерода прерывают и молибден нагревают в токе водорода в течение 1—2 час. до возможно более высокой температуры. Образовавшуюся при восстановлении поверхностного слоя окислов воду отгоняют пламенем горелки из открытого конца *1* трубки. Трубке дают полностью охладиться в токе водорода. Для удаления слоя окислов можно также вместо восстановления водородом нагревать молибден в токе сухого HCl до тех пор, пока не перестанет образовываться пушистый сублимат $MoO_3 \cdot 2HCl$. Это соединение можно отогнать в форштос путем легкого нагревания (вытяжной шкаф!). Рекомендуется для защиты от влаги из воздуха присоединить к концу реакционной трубки осушительную трубку или промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 и только после этого выпускать отходящие газы в трубу вытяжного шкафа.

Для хлорирования из охладившейся трубки вытесняют хлором водород, соответственно HCl, после того как из присоединенной перед трубкой промывной склянки с концентрированной H_2SO_4 будет хлором вытеснен весь воздух. При этом зажим остается закрытым. Реакция начинается самопроизвольно или при самом незначительном нагревании горелкой, имеющей много отверстий. Образуются струи темноматово-красных паров, которые конденсируются у суженного места *3*. При слабом нагревании молибдена горелкой со многими отверстиями и при нагревании, в случае надобности, суженного места трубки *3* пламенем горелки Бунзена $MoCl_5$ собирают в отрезке трубки *1—3*, где он осаждается в виде дождя из мельчайших кристалликов. Следует избегать более сильного нагревания. По окончании получения препарата остается лишь немного серых хлопьев слева от сужения.

Продукту дают охладиться в токе двуокиси углерода, закрывают отверстие в конце трубки *1* пробкой и запаивают трубку в сужении *3* пламенем паяльной горелки. Кристаллы отделяют повторным постукиванием по трубке и пересыпают в наполненную двуокисью углерода пробирку, имеющую длину 35 *см* и диаметр, соответствующий диаметру трубки для сожжения. Эту трубку надвигают на суженное место в конце *1* трубки, вытряхивают в нее препарат и затем запаивают.

Свойства. Сине-черные крайне гигроскопичные кристаллы. Темнозеленая окраска их обусловлена присутствием оксихлорида. Т. пл. 194°; т. кип. 268°. Растворяется в воде и спирте, подвергаясь сольволизу; растворим без разложения в органических растворителях, таких, как эфир, $CHCl_3$, CCl_4, CS_2. D_4^{25} 2,927$_5$.

Литература. Biltz H., Biltz W., Übungsbeispiele a. d. unorganischen Experimentalchemie, 3. u 4. Aufl., 1920, S. 216; Biltz W., Voigt A., Z. anorg. Chem., 133, 299 (1924); Liechti P., Kempe B., Liebigs Ann., **169**, 345 (1873).

ТРЕХБРОМИСТЫЙ МОЛИБДЕН [БРОМИД МОЛИБДЕНА (III)]

$MoBr_3$

$$2Mo + 3Br_2 = 2MoBr_3$$
191,90 479,49 671,40

$MoBr_3$ получают с 75%-ным выходом путем нагревания молибдена в токе смеси двуокиси углерода с парами брома до 350°. От побочных продуктов его отделяют промыванием холодной водой, содержащей HBr.

Свойства. Мол. вес 335,70. Черные, густо переплетенные в виде войлока кристаллические иглы, разлагающиеся при прокаливании без доступа воздуха на Mo_3Br_6 и бром, нерастворимые в воде и кислотах, легко растворимые в кипящем безводном пиридине в виде $[MoBr_3Py_3]$.

Литература. Rosenheim A., Abel G., Lewy R., Z. anorg. Chem., **197**, 200 (1931).

ТРИБРОМОТРИПИРИДИНМОЛИБДЕН

$[MoBr_3Py_3]$

$$MoBr_3 + 3Py = [MoBr_3Py_3]$$
335,70 237,3 573,0

5 *г* $MoBr_3$ (см. описание получения предыдущего препарата) нагревают до 120° с 20 *г* безводного пиридина с обратным холодильником при частом встряхивании. Горячий раствор пиридина быстро отсасывают с незначительного остатка и обрабатывают концентрированной соляной кислотой до слабокислой реакции. Выделившийся буро-желтый осадок отсасывают и промывают спиртом и эфиром. Для очистки вещество экстрагируют в аппарате Сокслета хлороформом. Из медленно испаряющегося раствора вещество выделяется в виде групп кристаллов, образованных небольшими октаэдрами.

Свойства. Буровато-желтые иглы, выделяющиеся из хлороформа в виде октаэдров, растворимые в пиридине, трудно растворимые в хлороформе, нерастворимые в воде, разбавленных кислотах, спирте и этилацетате.

Литература. Rosenheim A., Abel G., Lewy R., Z. anorg. Chem., **197**, 201 (1931).

ГЕКСАХЛОРОМОЛИБДАТ (III) КАЛИЯ

K_3MoCl_6

$$2MoO_3 + 6HCl + 6KCl + 6\ominus \longrightarrow 2K_3MoCl_6$$
$(\cdot 2H_2O)$
359,98 447,36 851,98

20 *г* $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ в 150 *мл* концентрированной соляной кислоты и 50 *мл* дестиллированной воды восстанавливают в течение нескольких часов при охлаждении водой и при пропускании CO_2 электрическим током плотностью около 1—2 *а* на 1 $дм^2$ до образования красного соединения трехвалентного молибдена.

В качестве материала для изготовления катода можно применять гладкую платину, ртуть или амальгамированный свинец. Угольный анод погружен в 15%-ную соляную кислоту, отделенную от катодной жидкости глиняным цилиндром.

Восстановленный раствор упаривают на открытом пламени возможно быстрее, приблизительно до 90 *мл*, насыщают газообразным HCl и обрабатывают 10%-ным не содержащим воздуха раствором 15—20 *г* KCl в дестиллированной воде.

Затем раствор упаривают под уменьшенным давлением при 70° до начала кристаллизации, фильтруют и при охлаждении льдом насыщают газообразным HCl. Отделенные отсасыванием кристаллы промывают концентрированной соляной кислотой, спиртовым раствором соляной кислоты, наконец, спиртом и высушивают в вакууме.

Свойства. Мол. вес 425,98. Кирпично-красные кристаллы, легко растворимые в воде. D_{18} 25,4.

Литература. Bucknall W. R., Carter S. R., Wardlaw W., J. Chem. Soc. (London), **1927**, 513; Rosenheim A., Braum W., Z. anorg. Chem., **46**, 320 (1905).

ДВУОКИСЬ МОЛИБДЕНА [ОКИСЬ МОЛИБДЕНА (IV)]

MoO_2

I.
$$MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O$$
143,95 *22,4 л* 127,95 18,02

После восстановления MoO_3 в течение 5—7 час. в токе водорода при 450° находящуюся в фарфоровой лодочке смесь окислов нагревают в токе HCl до темнокрасного каления, причем остающийся еще в смеси MoO_3 улетучивается в виде $MoO_3 \cdot 2HCl$. Наконец, смеси дают охладиться в токе водорода.

II. ВОССТАНОВЛЕНИЕ MoO_3 АММИАКОМ В ЖИДКОМ СПЛАВЕ

Для получения чистого MoO_2 с успехом можно поступать также и следующим образом. 8 *г* обезвоженного обычного молибдата аммония, 7 *г* очищенной молибденовой кислоты, 14 *г* кальцинированного K_2CO_3 и 7 *г* H_3BO_3 сплавляют в покрытом крышкой платиновом тигле и поддерживают в жидком состоянии в течение нескольких часов. По охлаждении образуется хрупкая лепешка, очень легко отделяющаяся от тигля

и вся пронизанная красивыми кристаллами MoO_2. Их можно легко выделить путем простого кипячения твердой лепешки с водой.

Свойства. Порошок или кристаллы коричнево-фиолетового цвета, нерастворимые в воде. D_4^{26} 4,696. Кристаллизуется по типу рутила.

Литература. I. Friedheim C., Hoffmann M. K., Ber. dtsch. chem. Ges., **35**, 792 (1902).
II. Muthmann W., Liebigs Ann., **238**, 116 (1887).

ГАММА-ОКИСЬ МОЛИБДЕНА

Mo_4O_{11}

$$11MoO_3 + Mo = 3Mo_4O_{11}$$
$$1583{,}45 \quad 95{,}95 \quad 1679{,}40$$

Порошок самого чистого молибдена и возогнанную MoO_3 тщательно перемешивают и нагревают в эвакуированной запаянной кварцевой трубочке в течение 20 час. до 580°. Продукт реакции затем еще раз обрабатывают таким же образом.

Свойства. Мол. вес 559,80. Фиолетовый кристаллической порошок. К действию кислот и щелочей относительно устойчив; концентрированная азотная кислота окисляет его медленно с образованием MoO_3. Является полупроводником электричества. D_4^{20} 4,18. Кристаллизуется в виде орторомбических кристаллов по типу D_{2h}^{16}.

Литература. Hägg G., Magnelli A., Ark. Kemi Min. Geol., **19 A**, 1 (1944); Glemser O., Lutz G., Z. anorg. Chem., 263, 2 (1950).

МОЛИБДЕНОВАЯ СИНЬ

$Mo_4O_{10}(OH)_2$

$Mo_4O_{10}(OH)_2$ получают при действии водорода в момент выделения на MoO_3.

К 10 *г* MoO_3 добавляют 50 *мл* дестиллированной воды и 10 *мл* концентрированной соляной кислоты, затем 3 *г* гранулированного цинка «для анализа» (Мерк). Смеси дают постоять в течение ночи, на следующий день отфильтровывают синий осадок, промывают его до исчезновения реакции на ион хлора и высушивают над P_2O_5.

Другие методы получения. Молибденовую синь можно получить восстановлением MoO_3 действием $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в солянокислом растворе, а также методом синтеза из MoO_3 и из порошка молибдена. (O. Glemser, G. Lutz, loc. cit.)

Другие соединения молибденовой сини. См. O. Glemser, G. Lutz, loc. cit.

Свойства. Мол. вес 577,82. Синий кристаллический порошок. Окисляется очень медленно на воздухе с образованием MoO_3. Устойчив к действию NH_3 и щелочей. Отличается хорошей электропроводностью.

Литература. Glemser O., Lutz G., Z. anorg. Chem., 264, 17 (1951).

ТРЕХОКИСЬ МОЛИБДЕНА (МОЛИБДЕНОВЫЙ АНГИДРИД)

MoO_3

MoO_3 получают из молибдата аммония при добавлении азотной кислоты.

Путем добавления кипящей концентрированной азотной кислоты к нагретому до кипения раствору чистого перекристаллизованного молибдата аммония осаждают H_2MoO_4. После многочасового стояния зернистый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают, в течение 16—20 часов высушивают при температуре выше 150° и обезвоживают до получения MoO_3. MoO_3 легко очищается путем возгонки в кварцевой трубке при 780°.

Свойства. Мол. вес 143,95. Белый порошок, окрашивающийся при нагревании в желтый цвет и после охлаждения снова обесцвечивающийся. При возгонке образуются блестящие, бесцветные кристаллические крупинки. Т. пл. 795°, т. кип. 1155°. Растворимость в воде при 28° 0,490 *г* MoO_3 в 1 *л*. D_4^{26} 4,696. Кристаллизуется в ромбической системе, по объемному типу V_h^{16}.

Литература. Schumb W. C., Hartford W. H., J. Am. Chem. Soc., **56**, 2613 (1934); Hönigschmid O., Wittmann G., Z. anorg. Chem., **229**, 66 (1936).

МОЛИБДЕНОВАЯ КИСЛОТА

$H_2MoO_4 \cdot H_2O$

Молибденовую кислоту получают из молибдата аммония и азотной кислоты.

1 *л* водного раствора молибдата аммония (150 *г/л*) приливают при сильном перемешивании к 1 *л* 30%-ной азотной кислоты [300 *мл* концентрированной азотной кислоты (D 1,42) на 1 *л*], растворяют в прозрачной жидкости 200 *г* твердого NH_4NO_3 и вносят в качестве затравки кристаллик $H_2MoO_4 \cdot H_2O$. После 8—10-суточного стояния при комнатной температуре выделяется $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ почти с теоретическим выходом. Ее промывают методом многодневной декантации ледяной водой.

Свойства. Мол. вес 179,98. Прозрачные канареечно-желтые кристаллы, очень мало растворимы в воде; в вакууме теряют над H_2SO_4 приблизительно через 2 недели 1 моль воды. D^{15} 3,124. Кристаллизуется в виде призм моноклинной системы.

Литература. Rosenheim A., Z. anorg. Chem., **50**, 320 (1906).

ОКСОПЕНТАХЛОРОМОЛИБДАТ (V) АММОНИЯ

$(NH_4)_2$ [$MoOCl_5$]

$$\underset{287,90}{2MoO_3} + 6HCl + \underset{214,00}{4NH_4Cl} + 2\ominus \rightarrow \underset{650,64}{2(NH_4)_2[MoOCl_5]}$$

а) ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРА MoO_3

100 *г* MoO_3 растворяют в 500 *мл* соляной кислоты (*D* 1,16) при нагревании и упаривают раствор до 250 *мл*, затем фильтруют и добавляют соляной кислоты до общего объема 500 *мл*.

б) ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ

75 *мл* этого раствора разбавляют равным объемом воды и подвергают электролизу на платинированном платиновом катоде (с поверхностью 5 $см^2$) при токе 2,5 *а* до выделения водорода. Анодом служит гладкая платиновая пластинка, погруженная в 5 н. раствор соляной кислоты, отделенный глиняным цилиндром от катодного пространства.

Полученный красно-бурый раствор упаривают в вакууме до 50 *мл*, затем обрабатывают 9 *г* NH_4Cl, растворенными в 30 *мл* воды, и нагревают приблизительно в течение 1 мин.

При пропускании HCl и охлаждении выпадают изумрудно-зеленые кристаллы. Для перекристаллизации их растворяют в возможно меньшем количестве воды, нагретой до 80°, и насыщают во время охлаждения газообразным HCl. Кристаллы промывают концентрированной соляной кислотой и высушивают в вакууме над KOH.

Свойства. Мол. вес 325,32. Изумрудно-зеленые октаэдрические кристаллы, растворяющиеся в воде; при этом они подвергаются гидролизу и раствор окрашивается в коричневый цвет.

Литература. James R. G., Wardlaw W., J. Chem. Soc. (London), **1927**, 2146; Foerster F., Fricke R., Z. angew. Chem., **36**, 458 (1923).

ГИДРОДИПЕРОКСОМОНОМОЛИБДАТ КАЛИЯ

$KHMoO_6 \cdot 2H_2O$

Из раствора молибдата калия с примесью значительного количества H_2O_2, к которым на 1 моль молибдата добавлен 1 эквивалент минеральной кислоты, выкристаллизовывается $KHMoO_6 \cdot 2H_2O$.

Свойства. Мол. вес 268,09. Длинные слабожелтые кристаллические иглы.

Литература. Jahr K. F., Ber. Ges. Freunde TH. Berlin, **1939**, 91; Jahr K. F., Naturforsch. u. Medizin in Deutschland 1939—1946 (FIAT-Review), 25, 111, 189.

ТЕТРАПЕРОКСОМОЛИБДАТ (VI) ТЕТРАММИН ЦИНКА $[Zn(NH_3)_4]MoO_8$

Этот препарат получают из молибдата аммония NH_4OH и $ZnSO_4$ при добавлении H_2O_2.

Смесь из 100 *мл* воды, 100 *мл* концентрированного раствора аммиака (*D* 0,91) и 20 *мл* раствора молибдата аммония с 1 грамматомом молибдена на 1 *л* охлаждают в смеси поваренной соли со льдом до —12°. До значительно более низкой температуры охлаждать нельзя, так как при —14° вымерзает лед. Затем добавляют 30 *мл* пергидроля, а после этого при кратковременном помешивании—20 *мл* 1 *M* раствора сульфата цинка и дают раствору спокойно постоять в течение $1^1/_2$ час. при —12°. Через $^1/_2$ часа проверяют, не заметно ли начала выделения кристаллов. В отрицательном случае кристаллизацию вызывают путем осторожного поцарапывания стенок сосуда стеклянной палочкой. Кристаллы отсасывают, два раза промывают охлажденным до 0° 96%-ным спиртом и затем два раза охлажденным до той же температуры эфиром. Выход около 3 *г*.

Свойства. Мол. вес 357,46. Темнокрасно-бурые блестящие кристаллы, растворимые в воде с разложением. Более устойчивыми являются растворы в концентрированном растворе аммиака; препарат нерастворим в органических растворителях. Это соединение значительно более устойчиво, чем соответствующая калиевая соль, и почти не обладает взрывчатыми свойствами. В эксикаторе над KOH в атмосфере аммиака оно устойчиво приблизительно в продолжение недели.

Литература. Gleu K., Z. anorg. Chem., **204**, 73 (1932).

ДВУСЕРНИСТЫЙ МОЛИБДЕН [СУЛЬФИД МОЛИБДЕНА (IV)]

MoS_2

I.
$$\underset{127,95}{MoO_2} + 3S = \underset{96,18}{MoS_2} + \underset{160,09}{SO_2}$$

Смесь 150 *г* K_2CO_3, 310 *г* серы и 200 *г* MoO_2 (полученной из молибдата аммония при прокаливании) нагревают в печи Перро в течение $^1/_2$ часа. При охлаждении после выщелачивания водой остается 80 *г* MoS_2. Можно также исходить из 200 *г* молибдата аммония, 150 *г* K_2CO_3 и 280 *г* серы. При этом получается продукт, лучше поддающийся кристаллизации, однако с меньшим выходом.

II.
$$\underset{95,95}{Mo} + \underset{64,14}{2S} = \underset{160,09}{MoS_2}$$

Вычисленные количества молибдена и серы нагревают в железной трубке. Полученный таким образом MoS_2 характеризуется кристал-

лической решеткой природного молибденового блеска.

Свойства. Непрозрачные серо-синие листочки, жирные на ощупь, соответственно порошок, похожий на графит. Растворим с разложением в царской водке. H_2SO_4 разлагает его с выделением $MoO_3.MoS_2$ представляет собой проводник электронов, электропроводность которого повышается при освещении. MoS_2 обладает диамагнитными свойствами. Кристаллизуется в гексагональной системе по типу C_7. D^{15} 5,06. Температура возгонки 450°.

Литература. I Guichard M., C. R., **129**, 1239 (1899); Ann. chim., **7**, 23, 552 (1901).

II. van Arkel A. E., Rec. trav. chim., **45**, 442 (1926).

ТЕТРАТИОМОЛИБДАТ АММОНИЯ

$(NH_4)_2MoS_4$

Этот препарат получают из аммиачного раствора молибдата аммония при пропускании через него H_2S.

5 *г* $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ растворяют в 15 *мл* воды и обрабатывают 50 *мл* раствора аммиака. (D 0,94). При пропускании H_2S раствор окрашивается сначала в желтый, затем в темнокрасный цвет и через $^1/_2$ часа сразу выпадает значительное количество частично хорошо образованных кристаллов, которые промывают холодной водой, затем спиртом и высушивают в вакууме.

Свойства. Мол. вес 260,27. Кроваво-красные кристаллы с металлическим поверхностным блеском, легко растворимые в воде, очень трудно растворимые в спирте.

Литература. Krüss G., Liebigs Ann., **225**, 29 (1884).

ОКТОЦИАНОМОЛИБДАТ (IV) КАЛИЯ

$K_4[Mo(CN)_8]\cdot 2H_2O$

I. Полученный путем электровосстановления раствор соединения трехвалентного молибдена окисляют вычисленным количеством MoO_3 до четырехвалентного состояния, осаждают действием NH_4SCN и пиридина и переводят обработкой KCN в $K_4[Mo(CN)_8]\cdot 2H_2O$.

Раствор 15 *г* чистого MoO_3 в 150 *мл* 8 н. соляной кислоты восстанавливают на свинцовом катоде током 5—10 *а* при охлаждении водой и пропускании двуокиси углерода до восстановления в трехвалентное состояние. В качестве анода служит графитовый стержень, погруженный в 15%-ную соляную кислоту, отделенную пористым глиняным цилиндром от катодной жидкости.

К восстановленной жидкости добавляют 7,5 *г* MoO_3, растворенной в 75 *мл* 8 н. соляной кислоты, причем окраска из зеленой переходит в красную. Всю смесь вливают в концентрированный раствор, содержащий 95 *г* NH_4SCN, добавляют 60 *г* пиридина и слабо подщелачивают смесь аммиаком. Эти операции лучше всего производить без доступа воздуха в атмосфере двуокиси углерода.

Во время нейтрализации образуется черное масло, которое после охлаждения льдом затвердевает в твердую черную смолу. Эту смолу отделяют путем декантации и после промывания водой от стоящего над ней раствора, медленно вносят в горячий насыщенный 10 M раствор KCN и упаривают реакционную смесь до начала кристаллизации, затем охлаждают льдом и отсасывают.

Маточный раствор упаривают еще больше и цианокомплекс осаждают при быстром помешивании спиртом. Сырой продукт растворяют в небольшом количестве воды, нагревают в течение некоторого времени с активированным углем, фильтруют, упаривают и, наконец, осаждают спиртом. $K_4[Mo(CN)_8]\cdot 2H_2O$ получается таким путем в сравнительно чистом состоянии, если не считать следов роданида, которые можно удалить путем повторной кристаллизации. Выход около 55 *г*.

II. Другой метод получения. Продукт реакции MoO_3 с HSCN и пиридином обрабатывают KCN. Выход незначительный (о подробностях см. оригинальную работу).

Свойства. Мол. вес 496,50 (дигидрат).

Золотисто-желтые или светложелтые кристаллы в виде табличек (ромбо-бипирамидальные), выделяющие при температуре от 105 до 110° свою кристаллизационную воду. Очень легко растворимы в воде, нерастворимы в эфире; растворимость в абсолютном спирте (20°) 0,017 *г* на 1 *л*. D_4^{25}, (безводной соли), 2,337.

Литература. I. Willard H. H., Thielke R. C., J. Am. Chem. Soc., **57**, 2610 (1935). II. Rosenheim A., Z. anorg. Chem., **54**, 97 (1907); Biltz W., Eschweiler E., Bodensiek E., ibid., **170**, 168 (1928).

ВОЛЬФРАМ

W

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$
$$231{,}92 \quad 67{,}3\ л \quad 183{,}92 \quad 54{,}06$$

Чистый прокаленный ангидрид вольфрамовой кислоты помещают в фарфоровой или, лучше, в никелевой лодочке в трубку из неглазурованного фарфора или из другой высокоогнеупорной массы и нагревают электрической трубчатой печью в сильной струе чистого сухого водорода в течение некоторого времени до температуры около 800°, затем повышают температуру до 1000—1200°. Восстановление протекает сравнительно быстро и может считаться законченным, когда прекратится образование

паров воды. Продукту реакции дают охладиться в токе водорода и получают серый порошковидный металл.

По другим указаниям, восстановление доходит до конца в токе высокоочищенного водорода уже при 800° и после нагревания в течение 8 час.

Для величины зерен образующегося металлического порошка важна не величина зерен исходного материала WO_3, но, в первую очередь, температура, при которой проводится реакция, и, во вторую очередь, также и продолжительность нагревания и скорость пропускания водорода. Особенно мелкозернистый вольфрам образуется при работе в описанных выше условиях; особенно крупнозернистый—при проведении процесса восстановления во влажном водороде при температуре выше 1500°. Полученный вольфрам чист, если исходный WO_3 был чистым.

ДРУГОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ

$$WO_3 + 3Zn = W + 3ZnO$$
231,92 196,14 183,92 244,14

Чистый свежепрокаленный ангидрид вольфрамовой кислоты после охлаждения смешивают с полуторным (по сравнению с теоретически требуемым) количеством цинковой пыли. Эту смесь спрессовывают в тигле и сверху еще добавляют слой цинковой пыли в 3—5 *мм*, которую утрамбовывают сверху. Тигель покрывают хорошо подходящей к нему крышкой и нагревают в течение короткого времени до красного каления. Приблизительно через 5 мин. происходит энергичная реакция, которая проявляется в выделении облака ZnO. После этого тиглю, закрытому крышкой, дают полностью охладиться и сначала удаляют верхний светло-серый слой, состоящий главным образом из ZnO, раздавливают черное содержимое тигля и кипятят его с разбавленной соляной кислотой для того, чтобы удалить ZnO и, если необходимо, то и оставшийся цинк. Черному остатку дают в течение короткого времени осесть и сливают кислоту. После этого металлический порошок промывают еще один или два раза по методу декантации водой и затем быстро отсасывают и промывают водой, причем особое внимание необходимо обратить на то, чтобы он все время был покрыт жидкостью. Наконец, его промывают еще спиртом, сильно отсасывают и высушивают металл на воздухе. Таким образом получают черный порошок, который при тщательной работе должен содержать не менее 99,8% вольфрама.

Свойства. Несплавленный вольфрам имеет, в зависимости от величины зерен, серый или черный цвет; компактный вольфрам имеет светлосерую блестящую поверхность. Т. пл. около 3650°. Т. кип. >5000° (вычислена на основании кривой давления пара). D 19,3. Твердость (в зависимости от обработки) 4,5—8. Кристаллизуется в кубической объемноцентрированной кристаллической решетке (тип $A2$).

Литература. Funk H., Darstellung der Metalle im Lab., Enke F., Stuttgart, 1938, S. 72 f; Ruff O., Angew. Chem., 25, 1892 (1912); Glemser O., Sauer H., Z. anorg. Chem., 252, 145 (1943); Delépine M., C. R., 131, 184 (1900); Weiss L., Martin A., Z. anorg. Chem., 65, 308 (1910).

ПЯТИХЛОРИСТЫЙ ВОЛЬФРАМ [ХЛОРИД ВОЛЬФРАМА (V)]

WCl_5

$$WCl_6 + {}^1/_2H_2 = WCl_5 + HCl$$
396,66 *11,2 л* 361,21

При восстановлении пара WCl_6 водородом получают при слишком короткой продолжительности нагревания и слишком низкой температуре WCl_5, содержащий гексахлорид вольфрама. Слишком высокая температура понижает выход, так как при этом в большом количестве

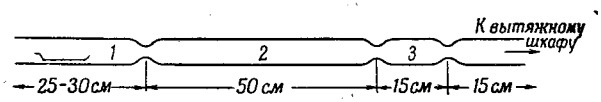


Рис. 277. Получение пятихлористого вольфрама (в вытяжном шкафу).

1—часть реакционной трубки, в которой отгоняют WCl_6 в токе водорода; *2*—часть реакционной трубки, в которой происходит восстановление; *3*—часть реакционной трубки, в которую отгоняют WCl_5, после чего эту часть отпаивают.

образуются низшие хлориды. Для получения пользуются трубкой из тугоплавкого стекла (рис. 277) и отгоняют полученный в части трубки *1* WCl_6 в токе водорода в часть трубки *2* длиной 50 *см*, которую нагревают в электрической печи до температуры более высокой, чем точка кипения WCl_6 (350—400°). При этом протекает процесс восстановления. WCl_5 отделяют от более низких хлоридов, отгоняя его из части трубки *2* путем дестилляции в токе азота в часть трубки *3*, запаиваемую с обоих концов, которая служит для хранения WCl_5.

Свойства. Черная кристаллическая масса с несколько зеленоватым отблеском, чрезвычайно гигроскопичная. Т. пл. 248°; т. кип. 275,6° (?). Вода разлагает его тотчас же; немного растворим в сухом CS_2. D_4^{25} 3,875.

Литература. Roscoe H. E., Liebigs Ann., 162, 356, (1872); Biltz W., Voigt A., Z. anorg. Chem., 133, 301 (1924); Biltz W., Fendius C., ibid., 172, 388 (1928); Klemm W., Steinberg H., ibid., 227, 197 (1936).

ШЕСТИХЛОРИСТЫЙ ВОЛЬФРАМ [ХЛОРИД ВОЛЬФРАМА (VI)]

WCl_6

I. $$W + 3Cl_2 = WCl_6$$
183,92 *66,0 л* 396,66

Для получения WCl_6 пользуются трубкой из стекла супремакс, которая, как это видно из рис. 278, имеет несколько сужений. Лучшие ре-

зультаты можно получить, пользуясь кварцевой трубкой, и еще лучше—применив специальную аппаратуру, описанную [Хёнигшмидом и Менном.

В часть трубки *1* помещают в фарфоровой или кварцевой лодочке порошок вольфрама и нагревают его в течение 1—2 час. в токе водорода до 700—1000°. После охлаждения пропускание тока водорода прекращают и пропускают ток хлора, не содержащий воздуха (о его получении см. стр. 147).

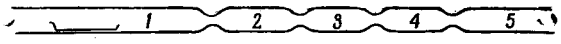


Рис. 278. Получение шестихлористого вольфрама.
1—5—части трубки.

Трубку с находящейся в ней лодочкой постепенно нагревают до 600°. Сначала появляется небольшое количество красного оксихлорида, но затем образуется только сине-черный гексахлорид, который отлагается уже в части трубки *1*, находящейся за нагретой лодочкой, в виде блестящих кристаллов. Сужения нагревают во время хлорирования, протекающего в течение 2—3 часов, до 350—400°. После этого первый погон, красную хлорокись, отгоняют до последней части трубки *5* и затем возгоняют накопившийся в части трубки *1* WCl_6 при 350—400° в часть трубки *2*, между тем как новый первый погон попадает в следующий раздел трубки. Из части трубки *2* можно для дальнейшей очистки перегнать WCl_6 в часть *3*, из которой предварительно оксихлорид переводят в часть трубки *4*. В заключение WCl_6 сплавляют в токе хлора, после чего при затвердевании он с сильным треском распадается на мелкие кристаллики. После охлаждения вытесняют хлор сухим и не содержащим кислород азотом и ту часть трубки, в которой находится очищенный WCl_6, запаивают с обоих концов.

II. $$WO_3 + 3CCl_4 = WCl_6 + 3COCl_2$$
$$231{,}92 \quad 461{,}52 \quad 396{,}66 \quad 296{,}76$$

Главными условиями проведения этого синтеза являются наличие избытка CCl_4, полнейшее исключение возможности проникновения воды и обеспечение хорошего взаимодействия, так как в противном случае легко образуется в виде побочного продукта красный $WOCl_4$, который имеет то неприятное свойство, что он каталитически способствует процессу гидролиза WCl_6 на влажном воздухе.

В сухую трубку для запаивания длиной около 50 *см* помещают 0,5 *г* WO_3 и 11 *г* CCl_4. До этого WO_3 освобождают путем прокаливания от следов воды, после чего он должен иметь чисто желтый цвет. CCl_4 высушивают продолжительным выдерживанием с зерненым $CaCl_2$ или с P_2O_5 и насыщают сухим хлором. При запаивании следует обращать внимание на то, чтобы водяной пар от паяльной горелки не мог проникнуть в трубку. Трубку медленно (в течение 1,5—2 часов) нагревают в трубчатой печи для нагревания запаянных трубок приблизительно до температуры 450° и поддерживают эту температуру в течение 7—8 час. После медленного охлаждения трубку с большой осторожностью, не вынимая ее из железной трубки, переносят в хорошо действующий вытяжной шкаф и укрепляют в косом положении в штативе. Затем нагревают ее запаянный кончик при почти прикрытом вытяжном шкафе до тех пор, пока находящийся при высоком давлении фосген не прорвет размягченный кончик трубки и не улетучится. После того как практически весь фосген улетучится, из трубки выливают CCl_4, промывают содержимое трубки один раз новым количеством четыреххлористого углерода и присоединяют трубку через хлоркальцевую осушительную колонку к водоструйному насосу. После испарения всего CCl_4 трубку снова запаивают, так как на воздухе красивые, почти черные кристаллы WCl_6 подвергаются гидролизу с образованием желто-красного $WOCl_4$ и желтого $WOCl_2$. Прошла ли реакция в желательном направлении, можно узнать по тому, что масса должна в этом случае иметь почти черный вид и не должна обнаруживать красных или желтых участков.

Свойства. Сине-черные, чувствительные к действию влаги кристаллы. Т. пл. 275°; т. кип. 347°. В эксикаторе над H_2SO_4 при ограждении от действия света устойчив в течение неограниченно долгого времени; в воде растворим в очень малой степени, однако при этом происходит разложение. Это разложение протекает тем медленнее, чем чище WCl_6. Очень легко растворяется в спирте (образуя раствор желтого цвета), в $CHCl_3$, CCl_4 (раствор красного или темнобурого цвета), в CS_2, эфире, бензоле, лигроине, ацетоне. Эти растворы разлагаются при продолжительном стоянии на воздухе очень быстро—при нагревании или при добавлении воды. Хорошие кристаллы можно получить при нагревании WCl_6 в CCl_4 до 100° в запаянной трубке с последующим медленным охлаждением (прямоугольные таблички и четырехгранные призмы). D_4^{25} 3,520. Кристаллизуется по объемному типу C_{3i}^2.

Литература. I. Hönigschmid O., Menn W., Z. anorg. Chem., 229, 58 (1936).

II. Jander W., Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum, 5. Auflage, Leipzig, 1944, S. 403.

ДВУОКИСЬ ВОЛЬФРАМА

WO_2

$$WO_3 + H_2 = WO_2 + H_2O$$
231,92 *22,4 л* 215,92 18,02

При 900° WO_2 в атмосфере газа, состоящего на 40—55% из водорода и на 45—60% из воды, устойчива.

Очищенный и высушенный над силикагелем водород медленно пропускают для насыщения парами воды через наполненную водой колбу, в которой при помощи термостата поддерживают температуру 85°. Для предотвращения конденсации захваченных паров воды трубка, проводящая газ от колбы с водой к печи, обмотана нагревательной проволокой, которая должна обеспечивать нагревание трубки приблизительно до температуры 100°. Смесь водорода с парами воды проходит затем через фарфоровую или кварцевую трубку, в середине которой находится лодочка с WO_3. Реакционная трубка находится в электрической трубчатой печи, нагреваемой до температуры 800—900°. Восстановление заканчивается через 2 часа. Препарату дают охладиться в токе азота, не содержащего кислорода. Пропускание азота осуществляют при помощи трехходового крана, присоединенного после колбы с водой.

Свойства. Коричневый кристаллический порошок. Т. пл. 1500—1600° в атмосфере азота. Т. кип. 1730°. Начиная от 1050° обнаруживает заметную летучесть. D_4^{25} 11,05. Твердость 5—5,5. Кристаллизуется по типу рутила.

Литература. Glemser O., Sauer H., Z. anorg. Chem., **252**, 151 (1943); van Liempt, J. A. M., ibid., **126**, 184 (1923); Wöhler L., Günther R., Z. Elektrochem., **29**, 281 (1923).

γ-ОКИСЬ ВОЛЬФРАМА

$W_{18}O_{49}$

$$49WO_3 + 5W = 3W_{18}O_{49}$$
1136,41 92,00 1228,37
(Числа уменьшены в 10 раз)

Самый чистый порошок вольфрама хорошо перемешивают с самым чистым вольфрамовым ангидридом и смесь нагревают в течение 6 час. в эвакуированной запаянной кварцевой трубочке при 800°. Продукт реакции растирают в порошок, после чего снова обрабатывают в течение 24 час. при 800° таким же образом.

Свойства. Мол. вес 4853,47. Красно-фиолетовый кристаллический порошок; полупроводник электричества. D_4^{20} 7,72. Кристаллизуется по деформированному типу DO_9.

Литература. Glemser O., Sauer H., Z. anorg. Chem., 252, 144 (1943); Magneli A., Ark. Kemi, **1**, 223 (1949).

ВОЛЬФРАМОВАЯ СИНЬ

$H_{0,5}WO_3$

$H_{0,5}WO_3$ образуется при действии водорода в момент выделения на WO_3.

В коническую колбу добавляют к взмученному в дестиллированной воде мелко растертому в порошок вольфрамовому ангидриду соляную кислоту и гранулированный цинк «чистый для анализа»; затем колбу закрывают насадкой Конта—Гёккеля. После израсходования всего цинка жидкость, находящуюся над осадком, быстро сливают и снова добавляют соляной кислоты и гранулированного цинка. Это повторяется до тех пор, пока продукт реакции не сделается коричневым. Промывание, высушивание и перенесение вещества должно производиться без доступа кислорода.

Свойства. Мол. вес 232,42. Порошок коричневого или фиолетового цвета. Очень легко окисляется. При термическом разложении выделяет кроме воды еще и водород. Вода окисляет его с выделением водорода. При медленном окислении могут быть получены синий $H_{0,33}WO_3$ и $H_{0,1}WO_3$. D_4^{20} 7,35. Кристаллизуется по типу DO_9 с незначительным смещением в сторону тетрагональной системы.

Литература. Glemser O., Naumann C., Z. anorg. Chem., **265**, 288 (1951).

ТРЕХОКИСЬ ВОЛЬФРАМА (VI) [ВОЛЬФРАМОВЫЙ АНГИДРИД]

WO_3

$$Na_2WO_4 + 2HCl = WO_3 + H_2O + 2NaCl$$
$(\cdot 2H_2O)$
329,95 72,94 231,92

Желтую трехокись вольфрама получают при медленном прибавлении по каплям теплого насыщенного раствора Na_2WO_4 к двукратному или трехкратному объему кипящей концентрированной соляной кислоты. После этого смесь ставят еще на 1 час на кипящую водяную баню. Осадок после его оседания промывают 5%-ным раствором Na_2WO_4 до исчезновения реакции на ион хлора, после чего высушивают сначала при 120°, и, наконец, при 600°.

Свойства. Лимонно-желтый порошок. Т. пл. около 1470°; т. кип. около 1700°. D_4^{25} 7,27. Кристаллизуется в триклинной системе в виде псевдомоноклинных кристаллов по объемному типу C_i.

Литература. Reinders W., Vervloet A. W., Rec. trav. Chim., **42**, 627 (1923).

ЖЕЛТАЯ ВОЛЬФРАМОВАЯ КИСЛОТА

H_2WO_4

I. $$\underset{288,00}{CaWO_4} + 2HX = \underset{249,94}{H_2WO_4} + CaX_2$$

20 *г* чистого $CaWO_4$ добавляют к кипящей смеси из 50 *мл* воды, 40 *мл* концентрированной HCl и 40 *мл* концентрированной азотной кислоты. Образовавшийся желтый осадок промывают методом декантации 8 раз водой, слабо подкисленной соляной кислотой, и затем растворяют путем прибавления 50 *мл* концентрированного раствора аммиака. Из прозрачного нагретого до кипения фильтрата осаждают прибавлением кислоты (60 *мл* воды, 50 *мл* азотной кислоты и 10 *мл* соляной кислоты) желтую вольфрамовую кислоту, которую несколько раз промывают методом декантации чистой водой, отфильтровывают (мембранный фильтр) и суспендируют в чистой воде. После 14-суточного стояния при периодическом пропускании время от времени электрического тока (при помощи платиновых электродов) суспензия оседает. После сливания сифоном стоящей над осадком прозрачной жидкости суспензию упаривают на водяной бане и затем высушивают в эксикаторе над твердым NaOH до состояния сухой пыли. Полученная таким образом вольфрамовая кислота не содержит HCl, ее состав соответствует формуле $WO_3 \cdot 1{,}13H_2O$.

II. Кипящий раствор 200 *г* вольфрамата аммония [состава: $2(NH_4)_2O, 0{,}5WO_3, 3H_2O$] в 4,48 *л* воды приливают к 2 *л* 35,4%-ной кипящей соляной кислоты, после чего отфильтрованный темножелтый осадок промывают путем приблизительно девятисуточного диализа до тех пор, пока промывные воды не будут обнаруживать присутствия ионов хлора и пока pH не приобретет постоянное значение, равное 4,4. По этому методу можно получить после высушивания остатка на воздухе вольфрамовую кислоту состава, соответствующего формуле $WO_3 \cdot 1{,}18H_2O$, и содержащую еще следы NH_3 и ионов хлора с 55%-ным выходом.

Свойства. Желтый порошок, который при рассматривании в микроскоп представляется аморфным, однако, по данным рентгеноскопического исследования, должен, быть признан кристаллическим.

Литература. I. Hüttig G. F., Kurbe B., Z. anorg. Chem., **122**, 45 (1922).

II. Morley A. M., J. Chem. Soc. (London), **1930**, 1990.

ОКСИТЕТРАХЛОРИД ВОЛЬФРАМА

$WOCl_4$

$$WO_3 + 2SOCl_2 = WOCl_4 + 2SO_2$$

I. WO_3 нагревают с четырехкратным количеством $SOCl_2$ в запаянной трубке в течение 6—12 час. при 200°. Реакция протекает до конца только в том случае, если образующийся SO_2 будет выпускаться наружу путем временного отпаивания конца трубки. Красный $WOCl_4$ выкристаллизовывается из избытка $SOCl_2$ в виде хорошо образованных длинных игл и получается в чистом виде после отсасывания $SOCl_2$ в вакууме.

II. $WOCl_4$ можно получить, как и по методу I, путем трехчасового нагревания WO_3 до 200° с раствором хлора в CCl_4 в запаянной трубке. После вскрытия охладившейся трубки (осторожно, выделяется $COCl_2$!) $WOCl_4$ промывают в трубке сухим четыреххлористым углеродом, затем нагревают трубку с содержимым до 160° и после этого препарат тотчас же помещают в эксикатор.

Свойства. Длинные, блестящие красные иглы, которые в проходящем свете имеют желтый цвет. Т. пл. 209°; т. кип. 232°. $WOCl_4$ разлагается водой тотчас же, влагой из воздуха—медленнее с образованием вольфрамовой кислоты.

Литература. I. Hecht H., Jander G., Schlapmann H., Z. anorg. Chem., **254**, 261 (1947).

II. Michael A., Murphy A., Am. Chem. J., **44**, 382 (1910).

ДВУСЕРНИСТЫЙ ВОЛЬФРАМ [СУЛЬФИД ВОЛЬФРАМА (IV)]

WS_2

I. $$\underset{183,92}{W} + \underset{64,14}{2S} = \underset{248,05}{WS_2}$$

Смесь вычисленных количеств вольфрама и серы нагревают в запаянной кварцевой трубке в атмосфере самого чистого азота в течение 24 час. при 800°.

II. $$\underset{463,84}{2WO_3} + \underset{224,49}{7S} = \underset{496,10}{2WS_2} + \underset{192,21}{3SO_2}$$

Хорошо перемешанную смесь из 33 *г* WO_3, 40 *г* серного цвета и 15 *г* K_2CO_3 нагревают в неглазурованном трубчатом фарфоровом тигле (длиной 190 *мм*, диаметром 35 *мм*), закрытом перфорированной асбестовой крышкой, в поставленной в вертикальном положении печи с силитовым стержнем при температуре 600—700° до тех пор, пока реакция не дойдет до конца и пока избыток серы не выгорит. Затем

при пропускании H_2S продолжают нагревание дальше в течение 15 час. при 1400°. Таким путем получают возогнанный чистый WS_2 в виде крупных кристаллов с металлическим блеском.

Мелкокристаллический WS_2 получают из 92 *г* вольфрамового порошка и 35 *г* серного цвета, поступая согласно той же методике, но при нагревании лишь в течение 7 час. при 1450° в токе H_2S.

Свойства. Сине-серые кристаллы с металлическим блеском, нерастворимые в воде. D_0^0 7,5. Кристаллизуется в гексагональной системе по типу C_7. Обладает каталитическим и детекторными свойствами.

Литература. I. Glemser O., Sauer H., König P., Z. anorg. Chem., 257, 241 (1948).

II. Tiede E., Lemke H., Ber. dtsch. chem. Ges., 71, 584 (1938).

ГЕКСАФЕНОЛЯТ ВОЛЬФРАМА

$W(OC_6H_5)_6$

$$\underset{396{,}66}{WCl_6} + 6\underset{564{,}66}{HOC_6H_5} = \underset{742{,}52}{W(OC_6H_5)_6} + 6HCl$$

В сравнительно большой длинной пробирке нагревают 1 вес. часть WCl_6 приблизительно с 10 вес. частями фенола. Как только фенол расплавится, происходит энергичное выделение HCl. После этого прибирку нагревают небольшим пламенем до кипения фенола. Через некоторое время расплавленный продукт, который первоначально даже в тонком слое был окрашен в черно-коричневый цвет, становится темно-красным. Кипение поддерживают еще в течение короткого времени и затем дают продукту реакции охладиться. Путем вращения пробирки расплавленную массу распределяют по стенкам сосуда. Охладившуюся массу обрабатывают небольшим количеством спирта и раздавливают стеклянной палочкой. Избыток фенола растворяется и продукт реакции выделяется в виде кирпично-красного порошка. Его отсасывают, промывают спиртом и перекристаллизовывают из спирта.

Свойства. Темнокрасные иглы или листочки. Т. пл. 98°. Легко растворим в CCl_4, CS_2, C_6H_6 и др.; сравнительно плохо растворяется в холодном спирте.

Литература. Funk H., Baumann W., Z. anorg. Chem., 231, 265 (1937).

ЭННЕАХЛОРОДИВОЛЬФРАМАТ (III) КАЛИЯ

$K_3W_2Cl_9$

Этот препарат получают методом электровосстановления раствора WO_3, содержащего KCl, в концентрированной соляной кислоте.

10 *г* $WO_3 \cdot H_2O$ растворяют в концентрированном растворе 7,5 *г* K_2CO_3 и добавляют этот раствор, объем которого должен составлять около 15 *мл*, двумя-тремя порциями к 260 *мл* нагретой до 40° концентрированной соляной кислоты. При этом каждую новую порцию добавляют лишь после того, как выделившийся гидрат полностью перейдет в раствор. После перехода всей смеси в раствор жидкость быстро охлаждают до 0°. Образующийся при этом кристаллический осадок состоит главным образом из KCl. Профильтрованный через стеклянный пористый фильтр раствор содержит 3—4% WO_3 в виде $H(WO_2Cl_3)$. При электровосстановлении в качестве катодного сосуда служит пористый глиняный цилиндр внутренним диаметром около 6,5 *см* и высотой 21 *см*, который через резиновую пробку вставлен в центр толстостенного стеклянного стакана диаметром 12,5 *см* и высотой 20 *см*. В кольцевом ободке пробки имеются пять отверстий: два для симметрически расположенных угольных анодов, два для стеклянных трубок, через которые пропускают двуокись углерода в целях понижения концентрации хлора в анодной жидкости, и одно для вливания анолита. На дне имеется анодный сосуд, снабженный выпускной трубкой, служащей для того, чтобы после окончания синтеза сделать возможным быстрое удаление жидкости. Глиняный цилиндр также герметически закрыт резиновой пробкой. Через эту пробку пропущена не пропускающая газа мешалка со ртутным затвором и трубка для подведения жидкости к катоду; в этой трубке имеется также отверстие для взятия проб во время электролиза.

В качестве анолита применяют концентрированную соляную кислоту, а в глиняный цилиндр наливают 450 *мл* описанного выше раствора соединения шестивалентного вольфрама в соляной кислоте. Этот раствор восстанавливают электролитически при 40° и при плотности тока на катоде, равной 0,06 *а* на 1 $см^2$ до тех пор, пока раствор не приобретет желто-зеленую окраску и пока его перманганатный титр не сделается постоянным.

В качестве катода пользуются свинцовой пластинкой, иногда амальгамированной, с поверхностью 140 $см^2$. Опыты с амальгамированными электродами требуют затраты более значительного времени (до 2 часов), чем опыты с катодами из чистого свинца (до 80—90 мин.), однако они имеют то преимущество, что готовые восстановленные растворы не содержат примеси свинца.

Чтобы получить с помощью свинцовых като-

дов до некоторой степени воспроизводимые результаты, их необходимо обработать путем попеременной анодной и катодной поляризации в 2 н. растворе H_2SO_4; для амальгамированных электродов такая обработка является излишней. Ввиду чисто химического восстановительного действия металла катодов, католит лучше вливать лишь после включения тока. Перешедший в раствор и после этого снова выделившийся свинец не оказывает никакого препятствия ни при электролизе, ни при дальнейшей переработке раствора.

По окончании процесса восстановления катод осторожно вынимают из раствора и из анодного сосуда быстро выливают жидкость, а катодную жидкость с выделившимися кристаллами переливают в коническую колбу и насыщают жидкость, погрузив колбу в охладительную смесь, газообразным HCl. Через 1—2 дня кристаллический осадок отсасывают на воронке со стеклянным фильтром и промывают небольшим количеством концентрированной соляной кислоты, затем спиртом и эфиром, после чего высушивают в токе воздуха.

Выход составляет около 60% теоретически вычисленного количества из расчета на введенную в реакцию $WO_3 \cdot H_2O$.

Для очистки $K_3W_2Cl_9$ переосаждают из раствора легко растворимой соли калия. Для этого растворяют, например, 25 *г* $K_3W_2Cl_9$ в 175 *мл* кипяченой холодной воды, профильтровывают этот раствор в коническую колбу, содержащую от 150 до 175 *г* твердого KSCN, и встряхивают смесь. Уже во время фильтрования выделяется значительное количество темнозеленых или желто-зеленых кристаллов, между тем как раствор приобретает, наоборот, красный цвет. После часового стояния на холоду кристаллы отсасывают, промывают сначала несколько раз очень концентрированным раствором KSCN, затем горячим 80%-ным спиртом и высушивают на воздухе. Полученные таким образом кристаллы сравнительно устойчивы и могут в течение месяцев сохраняться в сухом воздухе над H_2SO_4 без изменения.

Выход после перекристаллизации составляет 90—95% сырого продукта.

Свойства. Мол. вес 804,24. Небольшие темнозеленые таблички, окрашенные в проходящем свете в желтый цвет. Растворимость (0°) 9,7; (10°) 12,5; (20°) 15,4 *г* $K_3W_2Cl_9$ в 100 *мл* раствора. D^{20} 3,48. Кристаллизуется по объемному типу C_{6h}—$C6_3/m$.

Литература. Collenberg O., Guthe A., Z. anorg. Chem., **134**, 317 (1924); Collenberg O., Sandved K., ibid., **130**, 9 (1923); Olsson-Collenberg, ibid., **88**, 50 (1914); Biltz W., ibid., **170**, 164 (1928).

ОКТОЦИАНОВОЛЬФРАМАТ (IV) КАЛИЯ

$K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$

Этот препарат синтезируют из $K_3W_2Cl_9$ и KCN.

20 *г* $K_3W_2Cl_9$ (см. получение предыдущего препарата) растворяют в 150 *мл* прокипяченной холодной воды и обрабатывают на водяной бане 65 *г* растертого в порошок KCN; при этом зеленый цвет раствора изменяется в красный. KCN необходимо прибавлять очень осторожно на протяжении 5—10 мин. и при встряхивании.

После упаривания раствора до кристаллизации, которая должна наступить после полуторачасового нагревания, остаток (KCl) отсасывают из еще горячего раствора и промывают небольшим количеством холодной воды. Фильтрат разбавляют до 130 *мл* и в еще теплом состоянии обрабатывают 20—25 *мл* 95%-ного спирта. При усиленном охлаждении холодильной смесью выделяется $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ в виде светложелтых блестящих чешуек. Через 1 час добавляют еще 15 *мл* спирта. Смесь оставляют в течение 12 час. стоять на холоду, отсасывают и промывают горячим 80%-ным спиртом.

Выход 60—70% из расчета на вольфрам.

Для очистки препарат сначала два раза осаждают из 50%-ного водного раствора равным объемом спирта, затем растворяют в 16%-ном растворе KCN и после упаривания оставляют стоять при 0° до полной кристаллизации. Для очистки от приставшего раствора KCN продукт еще раз переосаждают смесью воды со спиртом.

Для лучшей очистки Розенгейм и Ден предлагают обрабатывать раствор после отсасывания KCl концентрированным раствором $CdSO_4$ и выдерживать смесь с разбавленной CH_3COOH на водяной бане (осторожно, HCN!). Выделяющийся при этом грязножелтый осадок растворяют в концентрированном растворе аммиака и прозрачный буро-желтый раствор при сильном охлаждении насыщают газообразным NH_3, после чего выкристаллизовывается $(Cd(NH_3)_3]_2[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ в виде длинных золотисто-желтых игл, которые после отсасывания превращаются при действии 1—2%-ной H_2SO_4 в $Cd_2[W(CN)_8] \cdot 8H_2O$ (желтые призмы). Навеску этого соединения суспендируют в воде, добавляют вычисленное количество K_2CO_3 и кипятят в течение некоторого времени. После этого отфильтровывают $CdCO_3$, упаривают светложелтый раствор и осаждают абсолютным спиртом $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$

Свойства. Мол. вес. 584,47. Светложелтый кристаллический порошок; при медленном испарении из раствора KCN выделяются крупные желто-красные кристаллы, очень легко растворимые в воде. В 10 *мл* воды при 18° растворяются приблизительно 13—14 *г*; соль нерастворима в спирте и эфире. D_4^{25} 1,989.

Литература. Olsson-Collenberg O., Z. anorg. Chem., 88, 50 (1914); Rosenheim A., Dehn E., Ber. dtsch. chem. Ges., **47**, 396 (1914).

УРАН
U

Получение чистого металлического урана затруднено его большой склонностью вступать в соединение с кислородом, азотом, углеродом и т. д., а также образовывать сплавы со многими металлами.

Для получения урана представляются главным образом следующие возможности:

А. Восстановление окислов урана или галогенидов урана действием соответствующих металлов, например натрия, магния, кальция (методы I—V).

Б. Электролитическое получение урана (метод VI).

I. По методу В. Яндера UO_2 восстанавливают металлическим кальцием:

$$\underset{270{,}07}{UO_2} + \underset{80{,}16}{2Ca} = \underset{238{,}07}{U} + \underset{112{,}16}{2CaO}$$

В качестве реакционного сосуда служит железный тигель высотой около 13 *см*, диаметром 1,6 *см* и с толщиной стенок 0,1 *см*. В этот сосуд помещают реакционную смесь, состоящую из 7 *г* UO_2 и 11 *г* возможно свежеперегнанного кальция в виде стружек, после чего тигель закрывают крышкой и швы заваривают. Нагревание продолжают еще в течение 1 часа до 1000—1100°, причем тигель для защиты от окисления весьма целесообразно окружить углем в порошке. После полного охлаждения и вскрытия тигля его содержимое обливают 90%-ным спиртом, насыщенным NH_4Cl. Затем добавляют водного раствора NH_4Cl. Наконец, продукт реакции промывают водой и спиртом. Полученный продукт реакции состоит из четырех различных составных частей (а, б, в, г):

а) Очень мелко раздробленный, содержащий окислы уран, который может быть выделен путем отмучивания.

б) Частицы металлического железа с незначительным содержанием урана, которые после высушивания могут быть отделены при помощи магнита.

в) Немагнитные металлические частицы (уран со значительным содержанием железа), которые можно отделить путем просеивания через сито с диаметром отверстий 0,1 *мм*.

г) Очень мелкий серо-коричневый порошок, который содержит около 97% урана и 2—3% железа, но очень незначительное количество кислорода. Выход этой составной части достигает 66%.

Примеси железа в препарате можно избежать, выстилая железный тигель известью, что, впрочем, требует тщательной работы вследствие возможности распыления слоя извести при высушивании и непрочности такой выстилки. В этом случае получают препарат с содержанием 99,9% урана, правда, со значительно меньшим выходом.

II. Очень чистый уран получают при проведении восстановления U_3O_8 действием свежеперегнанного кальция в высоком вакууме. При этом нагревание доводят до температуры, превышающей точку плавления кальция, и получают уран в виде серого тонкого порошка, который удается отделить просеиванием через сито от образовавшейся CaO. Взятый в избытке кальций при описанных условиях полностью возгоняется из зоны реакции. Анализ показывает содержание урана, равное 99,95%.

III. Оба описанных выше метода усовершенствованы тем, что к реакционным смесям добавляют сильно высушенную и предварительно сплавленную смесь $CaCl_2+BaCl_2$. Смесь этих солей служит плавнем, так как при высоких температурах она переводит в раствор как CaO, так и металлический кальций. Кроме того, можно рекомендовать провести восстановление того же продукта при тех же условиях во второй раз, так как в процессе восстановления устанавливается состояние равновесия.

IV. Восстановление хлоридов урана металлическим натрием в закрытых железных сосудах описано в различных вариантах. Для получаемых продуктов указываются степени чистоты 99—100%. Описанный ниже метод получения основан на прежних методах и представляет собой попытку устранить некоторые из их недостатков. Однако в результате его применения получается уран, в котором рентгеноскопическим путем еще явственно обнаруживаются линии UO_2, так что степень чистоты продукта, приводимую прежними авторами приходится поставить под сомнение.

$$\underset{379{,}90}{UCl_4} + \underset{92{,}00}{4Na} = \underset{238{,}07}{U} + \underset{4\cdot 58{,}45}{4NaCl}$$

$$\underset{415{,}36}{UCl_5} + \underset{115{,}00}{5Na} = \underset{238{,}07}{U} + \underset{5\cdot 58{,}45}{5NaCl}$$

В закрытую с одной стороны трубку из корунда (так называемый тигель Таммана) диаметром 2 *см* и высотой 12 *см* как можно быстрее помещают последовательно 5 *г* NaCl, 13 *г* хлоридов урана (о получении их см. стр. 657, синтез UCl_4, I) и 4,5 *г* свеженарезанного под эфиром натрия. Сверх этого в тигель насыпают слой NaCl вплоть до расстояния от края тигля в 1 *см*. Наполненную таким образом корундовую трубку устанавливают в железный тигель, только немного бóльший по размерам, с толщиной стенок 3 *мм*, который затем закрывают путем автогенного приваривания к нему крышки (см. также главу III «Интерметаллические соединения. Получение сплавов путем сплавления компонентов»). К железному тиг-

лю приваривают снаружи две толстые проволоки, которые дают возможность подвешивать тигель в вертикально установленной электрической трубчатой печи. В продолжение 2 час. тигель нагревают до 1150°, оставляют на $^1/_4$ часа при этой температуре и дают снова охладиться. После вскрытия тигля содержимое корундовой трубки обрабатывают сначала метанолом, насыщенным HCl, для того чтобы удалить избыток натрия, и затем—горячей водой для удаления NaCl. При этом может появиться желтый $Na_2U_2O_7$, если взятые в реакцию хлориды содержали хотя бы небольшое количество UO_2Cl_2. Этот $Na_2U_2O_7$ может, однако, путем повторного отмучивания с водой и последующей декантации быть полностью отделен от остатка, состоящего из металлического урана. Последний промывают еще несколько раз раствором HCl в метаноле и водой и, наконец, получают его в виде светлосерых металлических шариков.

V. Для получения урана в более значительном масштабе (35—40 *кг* в каждой загрузке) очень пригодна следующая реакция:

$$UF_4 + 2Ca = U + 2CaF_2,$$

которая при соблюдении соответствующих мероприятий может быть осуществлена почти на открытом воздухе. Реакцию проводят со смесью измельченных исходных материалов в тигле из огнеупорной стали, выстланном футеровкой из CaF_2. Промежутки в реакционной смеси наполняют аргоном. После того как предварительно была произведена под временно надвинутым стеклянным колоколом эвакуация газов из установки, поджигают реакционную смесь зажженной лентой магния и дают смеси прогореть в открытом тигле. На дне тигля образуется королек расплавленного очень чистого урана.

VI. Очень чистый уран можно получить при электролизе KUF_5 в расплавленной смеси $NaCl—CaCl_2$. В качестве сосуда для электролиза и одновременно в качестве анода пользуются цилиндрическим графитовым тиглем. Его внутренний диаметр достигает 6 *см*, высота—15 *см*, толщина стенок 1—2 *см*. Подводку тока осуществляют при помощи никелевого листа, огибающего верхнюю часть стенки тигля. В качестве катода служит полоска молибдена толщиной 0,05 *см* и шириной 1 *см*, которую погружают до такой глубины, чтобы она еще была удалена от дна тигля на 2,5 *см*. Графитовый тигель ставят в подходящий огнеупорный сосуд, который обматывают нагревательной проволокой. Вся установка помещается в наполненный теплоизолирующим материалом широкий сосуд из листового железа.

Сначала расплавляется в тигле смесь из 250 *г* NaCl и 250 *г* безводного $CaCl_2$, и температуру этой бани устанавливают возможно ближе к 775°. После того как содержимое бани будет хорошо расплавлено и перемешано, в нее погружают катод и включают ток. Электролиз проводят при токе 30 *а* и разности потенциалов между электродами около 5 *в*.

Плотность тока должна составлять 150 *а* на 1 $дм^2$. После этого вносят 30 *г* KUF_5, причем это добавление осуществляют небольшими порциями, чтобы KUF_5 как можно быстрее расплавлялся. После добавления KUF_5 на катоде начинается выделение урана в форме металлического дендритного образования которое через 45 мин. приобретает толщину около 2,5 *см*. После этого катод медленно извлекают из бани, опускают в нее новый катод и продолжают электролиз. Новые порции солей добавляют по мере исчерпания материала, находящегося в бане.

Отложившийся на извлеченном молибденовом катоде материал состоит из серой губчатой массы, которая пронизана и окружена затвердевшей смесью. Благодаря этому при охлаждении металл остается защищенным от окисления. После полного охлаждения массу отделяют от катода и обрабатывают водой. Соли растворяются в большинстве случаев легко, в то время как остающийся тяжелый порошок урана легко может быть вполне очищен от незначительных следов CaF_2 и. т. п. путем отмучивания. При этом весьма целесообразно одновременно удалять мелкозернистые частицы металла, так как этот материал легко подвергается окислению. После этого остается чистый сравнительно крупнозернистый серый металл. Его промывают 5%-ной уксусной кислотой, затем спиртом и эфиром, высушивают в вакууме и сохраняют в хорошо закрывающихся сосудах. Такой препарат не проявляет в значительной степени пирофорных свойств. Однако без предварительного удаления мелкораздробленной части металлического порошка получают препараты, которые после тщательного высушивания иногда загораются на воздухе.

Свойства. Светлосерые шарики или черный порошок. Т. пл. 1689°; в электрической печи может быть перегнан. Растворяется медленно на холоду в разбавленной HCl и H_2SO_4, быстрее—при нагревании с выделением водорода. D 18,685. Твердость по Бринелю 477. Поддается полировке, ковке и обработке напильником. Кристаллизуется по объемному типу D^{17}_{2h}—$Cmcm$.

Литература. Funk H., Darstellung der Metalle im Laboratorium, Stuttgart, 1938.

I. Jander W., Z. anorg. Chem., 138, 321 (1924).

II. Botolfsen Bull. soc. chim. France, 45, 626 (1929).

III. Kroll W., Z. Metallk., 28, 30 (1936).
IV. Zimmermann J., Liebigs Ann., 216, 16, (1883); Fischer A., Z. anorg. Chem., 81, 170 (1913); Roderburg A., ibid., 81, 122 (1913); Lely D., Hamburger L., ibid., 87, 220 (1914); Haag H., Brauer G., Erfahrungen im Chem. Laboratorium d. Universität Freiburg i. Br., 1950.
V. Eichner Ch., Goldschmidt B., Vertes P., Bull. soc. chim. France, Mém., (5), 18, 140 (1951).
VI. Driggs F. H., Lilliendahl W. C., Ind. Eng. Chem., 22, 516 (1930).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ УРАН [ХЛОРИД УРАНА (III)]

UCl_3

$$UCl_4 + {}^1/_2H_2 = UCl_3 + HCl$$
379,90 *11,2 л* 344,44 36,5

Совершенно чистый UCl_4 в той же самой трубке, в которой он был получен, восстанавливают водородом сначала ниже температуры красного каления, а затем при температуре слабокрасного каления до тех пор, пока отходящие газы не будут больше содержать HCl. Особое внимание должно быть обращено на применение абсолютно чистого водорода. Матово-коричневый очень гигроскопичный UCl_3 прочно пристает к стеклу. При растворении отделенного механически продукта всегда остается немного бурого или кирпично-красного силиката четырехвалентного урана.

Свойства. Блестящие темнокрасные очень гигроскопичные иглы; очень легко растворим в воде с образованием пурпурно-красной жидкости (которая в течение немногих секунд окрашивается с выделением водорода в зеленый цвет и выделяет красный осадок). Нерастворим в безводном спирте, ледяной уксусной кислоте, CCl_4, $CHCl_3$, ацетоне и пиридине. D_4^{25} 5,440.

Литература. Rosenheim A., Loebel H., Z. anorg. Chem., 57, 235 (1908); Biltz W., Fendius C., ibid., 172, 386 (1928).

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УРАН [ХЛОРИД УРАНА (IV)]

UCl_4

I. Получение совершенно чистого UCl_4 (или UCl_5) сопряжено с трудностями, так как при нормальных условиях устанавливается равновесие в соответствии с уравнением $2UCl_4 + Cl_2 = 2UCl_5$. Однако для многих целей, в особенности для последующего восстановления хлорида урана до металлического урана, вполне пригодна любая смесь обоих хлоридов, которая по описанному ниже методу может быть легко и удобно получена.

$$UO_2 + C + 2^1/_2Cl_2(2Cl_2) = UCl_5(UCl_4) + CO_2$$
270,08 12,01 415,36 (379,90)

В открытую с обоих концов и снабженную пришлифованными соединениями кварцевую трубку длиной 40 *см* и диаметром 2 *см* вводят смесь из 20 *г* UO_2 и 7 *г* сажи, распределяя эту смесь по длине всей трубки. Один конец трубки присоединяют через промывную склянку, наполненную H_2SO_4, и через U-образную трубку, содержащую P_2O_5, к баллону с хлором; другой конец связан с двумя присоединенными последовательно коническими колбами со шлифами. Колбы не должны быть круглодонными, так как в таких колбах осадки выделяются хуже. К этим колбам присоединена в обратном по сравнению с обычным положении промывная склянка с H_2SO_4 для защиты от влаги, могущей проникнуть из воздуха. Все шлифы смазывают стекловидной фосфорной кислотой. Через эту установку пропускают сильную струю газообразного хлора. После вытеснения всего воздуха кварцевую трубку нагревают двумя горелками Теклю, причем нагревание начинают со стороны поступления хлора. Спустя короткое время хлорид урана возгоняется преимущественно в виде бурого пара в более холодные части трубки. Путем постепенного нагревания отдельных участков трубки и передвижения нагревающих горелок от более нагретых к менее нагретым участкам трубки удается после закончившейся на отдельных участках реакции подвергнуть возгонке почти до конца образовавшийся практически с количественным выходом хлорид урана в присоединенную в качестве приемника коническую колбу и собрать его в ней. В течение 1 часа можно таким образом получить из 20 *г* UO_2 около 13 *г* хлорида урана.

В результате хлорирования при прочих равных условиях с U_3O_8 (как это иногда рекомендуется в литературе) получаются хлориды, сильно загрязненные примесью UO_2Cl_2.

II. UCl_4 получают при нагревании смеси 20 *г* UO_2 приблизительно с 6 *г* сахарного угля, покрытой порошком сахарного порошкообразного угля, в неглазурованной лодочке в токе хлора. Предварительно воздух должен быть удален путем эвакуирования и многократного наполнения трубки хлором. Реакция начинается при 450° и доходит до конца при 600—700°. Образовавшийся UCl_4 перегоняют в припаянный шаровидный приемник. Из этого приемника для разложения образовавшейся вместе с UCl_4 примеси UCl_5 необходимо перегнать продукт реакции снова в токе двуокиси углерода во второй (припаянный) приемник.

III. $UO_2 + 2SOCl_2 = UCl_4 + 2SO_2$

270,07 237,96 379,90 128,14

В трубку для запаивания диаметром около 1,5 *см* помещают 5,6 *г* чистой UO_2 и 10 *мл* свежеперегнанного в вакууме $SOCl_2$ и хорошо перемешивают эти исходные продукты. Запаянную трубку нагревают в течение 7 суток при 200°; это значительное время, требующееся для доведения реакции до конца, повидимому, вряд ли может быть уменьшено, например путем перерывов нагревания через определенные промежутки времени и выпускания образовавшегося сернистого газа.

Образовавшийся UCl_4 частью растворен в $SOCl_2$, частью же он выделяется в виде зеленых кристаллов. Нижнюю часть трубки для запаивания отрезают на коротком расстоянии от конца, быстро смывают все ее содержимое небольшим количеством $SOCl_2$ в колбу емкостью 100 *мл* с пришлифованными соединениями и отгоняют из этой колбы $SOCl_2$ под уменьшенным давлением (например, при 140 *мм* рт. ст.) путем пропускания через жидкость сухого азота (или двуокиси углерода). Наконец, нагреванием до температуры около 150° разлагают дальше коричневый продукт присоединения $SOCl_2$ к UCl_4 до тех пор, пока приблизительно через полчаса в колбе не останется только чистый UCl_4.

Выход 659 около 7,5 *г* (95%).

IV. По Хёнигшмиду получение UCl_4 аналогично получению UBr_4 (см. стр. 659). Получают продукт очень чистый, и состав его соответствует формуле. Метод несколько затруднителен в связи с многочисленными необходимыми мерами предосторожности. Получающиеся количества невелики.

Свойства. Мол. вес 379,90. Светлозеленые иглы или темнозеленые октаэдры, которые при красном калении возгоняются в виде красного пара. Т. пл. 567°; т. кип. 618°. Водный раствор имеет в результате гидролиза сильно кислую реакцию. Растворим также в этилацетате и этилбензоате, нерастворим в эфире, хлороформе и бензоле. D_i^{25} 4,73—4,97. Кристаллизуется по объемному типу D_{4h}^{19}—$J\,4/amd$.

Литература. I. Haag H., Brauer G., Erfahrungen im Chem. Laborator. d. Universität Freiburg i. Br., 1950.

II. Voigt A., Biltz W., Z. anorg. Chem., **133**, 281 (1924).

III. Hecht H., Jander G., Schlappmann H., Z. anorg. Chem., **254**, 264 (1947); проверено в химической лаборатории университета, Фрейбург (Брейсгау), 1951.

IV. Hönigschmid O., Schilz W. E., Z. anorg. Chem., **170**, 148 (1928); Hönigschmid O., Wittner F., ibid., **226**, 296 (1936).

ПЯТИХЛОРИСТЫЙ УРАН [ХЛОРИД УРАНА (V)]

UCl_5

$$UCl_4 + {}^1/_2Cl_2 = UCl_5$$

379,90 *11,0 л* 415,36

Хорошо очищенную и надлежащим образом согнутую тугоплавкую трубку *1—8*, изображенную на рис. 279, наполняют на участке *2* смесью UCl_4 с тонко измельченным древесным углем и тотчас же присоединяют эту трубку при помощи шлифа *1* к источнику газообразного хлора. Вещество и стеклянную трубку тщательно высушивают нагреванием в токе хлора, высушенного над P_2O_5. При более сильном нагревании участка *2* отгоняется смесь из UCl_4 и UCl_5 к участку *4*. Для

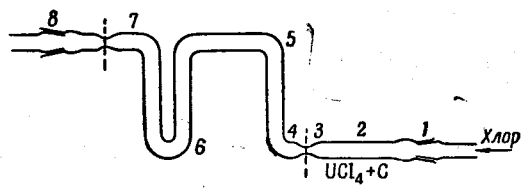


Рис. 279. Получение пятихлористого урана.
1, 8—шлифы; *2, 4, 5*—участки трубки; *3, 7*—сужения трубки; *6*—U-образная трубка.

полного переведения этой смеси хлоридов в UCl_5 в U-образной трубке *6* вымораживают путем охлаждения достаточное количество хлора и в сужениях *3* и *7* трубку отпаивают (после откачки газов через шлиф *8*). После этого хлор, вымороженный в U-образной трубке *6*, доводят до температуры 0°. При установившемся после этого давлении пара, равном около 3,6 *атм*, путем нагревания участка трубки *4* чистый UCl_5 может быть подвергнут возгонке из горячей зоны к участку *5* в виде темнокоричневого налета.

Свойства. Темнокоричневое кристаллическое, очень гигроскопичное возогнанное вещество. Медленно диссоциирует уже при комнатной температуре с образованием UCl_4 и хлора (парциальное равновесное давление хлора при 20° не меньше 10^{-2} *мм* рт. ст.). Поэтому препарат необходимо сохранять в запаянных сосудах, наполненных хлором. Растворим в воде с шипением и с выделением HCl, растворим в абсолютном спирте и в ацетоне; наилучшими растворителями являются этилацетат и бензонитрил.

Литература. Martin H., Eldau K. H., Z. anorg. Chem., 251, 295 (1943); Ruff O., Heinzelmann A., Ber. dtsch. chem. Ges., 42, 495 (1909).

ХЛОРИСТЫЙ УРАНИЛ (УРАНИЛХЛОРИД) $UO_2Cl_2 \cdot nH_2O$

I. $UO_2SO_4 + BaCl_2 = UO_2Cl_2 + BaSO_4$
$(\cdot 3H_2O)$ $(\cdot H_2O)$
420,20 207,27 359,00

II. $UO_3 + 2HCl = UO_2Cl_2 + H_2O$
$(\cdot H_2O)$
286,07 72,94 359,00

Для этого синтеза приготовляют водный раствор UO_2Cl_2 следующими методами:

I. Путем добавления по каплям к концентрированному раствору $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ [о получении см. стр. 662, синтез сульфата урана (IV)] раствора $BaCl_2$ до тех пор, пока сульфатные ионы не окажутся осажденными до конца, после чего раствор фильтруют.

II. Путем растворения полученного при кипячении UO_3 с водой желтого порошка H_2UO_4 в разбавленной соляной кислоте.

При осторожном упаривании на водяной бане и после этого в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4 получают кристаллическую массу состава $UO_2Cl_2 \cdot H_2O$. От этой массы переходят к $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$, нагревая небольшую часть остатка с небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и упаривая этот раствор в эксикаторе. Выделившиеся при этом кристаллики вносят в концентрированный раствор, полученный из главной массы остатка ($UO_2Cl_2 \cdot H_2O$), причем они вырастают до крупных однородных призматических кристаллов.

Растворы хлористого уранила получают также и путем повторного упаривания нитрата и ацетата уранила с концентрированной соляной кислотой. В вакуум-эксикаторе над KOH эти растворы могут быть доведены до кристаллизации. Содержание кристаллизационной воды зависит от продолжительности высушивания.

Свойства. Мол. вес $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$ 395,03. Желтозеленые флуоресцирующие призмы с косыми углами; на воздухе они расплываются и очень легко растворяются в воде, спирте и эфире. При 18° растворяются в 0,134 вес. частях воды. Этот насыщенный раствор отличается значительной вязкостью. $UO_2Cl_2 \cdot H_2O$ и $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$ не могут быть обезвожены без разложения.

Литература. Mylius F., Dietz R., Ber. dtsch. chem. Ges., 34, 2774 (1901); Oechsner de Coninck W., C. R., 148, 1769 (1909).

ЧЕТЫРЕХБРОМИСТЫЙ УРАН [БРОМИД УРАНА (IV)] UBr_4

Этот препарат получают бромированием смеси UO_2 с углем.

Примененный с успехом Хёнигшмидом прибор (рис. 280) состоит в основном из двух частей: из стеклянной части *1* и из кварцевой части *2* с приемником *3*. Стеклянная часть *1* служит для помещения сосудика для взвешивания и его пробки; при помощи широкого фланцевидного шлифа эта часть присоединена к кварцевой трубке *2*, которая имеет мешкообразное боковое расширение по высоте одинакового, а по ширине двойного размера по сравнению с диаметром трубки; широкие стенки этого расширения являются плоскопараллельными.

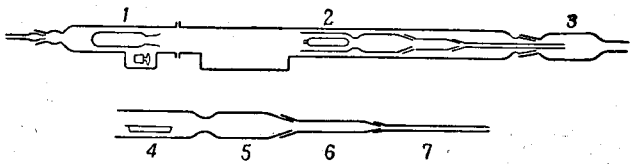


Рис. 280. Получение четырехбромистого урана.
1—стеклянная часть прибора; *2*—кварцевая часть прибора; *3*—приемник; *4—5*—трубка с кварцевой лодочкой, наполненной смесью окисла с углем; *6*—трубочка, служащая для введения чистого сплавленного бромида урана; *7*—трубка, предназначенная для отведения в приемник несконденсировавшихся паров бромида.

В эту кварцевую трубку вставляют систему, состоящую из трех кварцевых трубок *4—5*, *6* и *7*, соединенных между собой шлифами. Эта система трубок изображена на рисунке еще раз в отдельности при рассматривании ее сбоку. В трубку *4—5*, имеющую посередине сужение, вставляют кварцевую лодочку, наполненную смесью окисла с углем. Трубка *6*, которую потом сохраняют в упомянутом сосудике для взвешивания, служит для введения чистого сплавленного бромида урана; трубка *7* предназначена для отвода в приемник несконденсировавшихся паров бромида, почему она и продвинута при монтировке прибора в этот приемник.

В кварцевую лодочку насыпают хорошо перетертую в агатовой ступке смесь из 1 части сахарного угля и 4 частей окиси урана и вдвигают ее в часть трубки *4*. Фланцевидный шлиф смазывают сиропообразной метафосфорной кислотой, так же как и все краны, которые имеют соприкосновение с паром брома. Фланцевидное соединение зажимают сильными металлическими пружинами.

Для нагревания прибора служат небольшие электрические трубчатые печи, которые легко передвигаются вдоль по всей длине кварцевой трубки вплоть до ее расширенной части.

Прибор наполняют сначала азотом и нагревают кварцевую трубку, начиная от расши-

рения, по всей ее длине, чтобы высушить вещество. Затем пропускают бром, примешанный к току азота, и печь передвигают таким образом, чтобы вся система трубок вплоть до части *5* могла подвергнуться нагреванию. Температуру повышают до желтого каления, после чего быстро начинается образование бромида, который конденсируется в части трубки *5*. Трубки *6* и *7* остаются совершенно чистыми, и только незначительное количество бромида собирается в приемнике *3*. В течение одного часа образуется около *5 г* бромида. После этого печи передвигают таким образом, чтобы взвешенная трубка *6* оставалась холодной и, с другой стороны, чтобы возогнанное вещество в части трубки *5* подверглось нагреванию. Путем нагревания до желтого каления можно перегнать возогнанное вещество из части трубки *5* в трубку *6*. Эту вторую возгонку осуществляют либо в парах брома, либо в чистом азоте.

Чтобы расплавить бромид (что должно быть сделано по возможности без потерь и без слишком продолжительного нагревания его до высокой температуры), после окончания возгонки всю систему трубок необходимо продвинуть при помощи введенного через приемник *3* кварцевого стержня. Это должно быть осуществлено, когда все печи нагреты до максимальной температуры. Трубки передвигают по направлению к упомянутому выше расширению таким образом, чтобы трубка *6*, содержащая бромид, попала в самое горячее место прибора. Возогнанное вещество сплавляется в течение нескольких секунд, после чего печи тотчас же должны быть отставлены. Таким образом может быть предотвращено ненужное перегревание бромида.

Охлаждение осуществляют в токе азота, и прибор после этого наполняют сухим воздухом. При разъединении системы трубок прежде всего удаляют приемник *3*; затем при помощи длинного, снабженного крючечком стеклянного стержня разъединяют отдельные шлифы; при этом непрерывно пропускают сильную струю сухого воздуха, так что доступ внешнего воздуха оказывается предотвращенным. Трубку *4—5* продвигают вплоть до расширенного места и путем осторожного поворачивания всего прибора ей дают соскользнуть в расширенное место трубки. Затем трубку *6* вместе со сплавленным возогнанным препаратом помещают в сосудик для ее взвешивания и этот сосудик закрывают обычным способом. Вся операция, начиная от момента нагревания и до разъединения прибора, требует затраты не более трех часов времени.

Свойства. Мол. вес 557,73. Блестящие коричневые или черные листочки; они могут быть перегнаны в токе смеси паров брома с азотом; в токе одного азота происходит частичная диссоциация с образованием UBr_3 и брома. Растворяется с шипением в воде с образованием зеленой жидкости. D_4^{21} 4,838.

Литература. Hönigschmid O., Monatsh. Chem., 36, 59 (1915); Hönigschmid O., Wittner F., Z. anorg. Chem., 226, 296 (1936).

ДВУОКИСЬ УРАНА [ОКИСЬ УРАНА (IV)]

UO_2

I. $$U_3O_8 + 2H_2 = 3UO_2 + 2H_2O$$
$$84{,}22 \quad 4{,}48\ л \quad 81{,}02 \quad 3{,}60$$
(Числа уменьшены в 10 раз)

При нагревании чистого нитрата, оксалата, перекиси урана или диураната аммония до 700—800° получают смешанный окисел U_3O_8, который восстанавливают при 900° водородом, и продукту восстановления дают охладиться в токе водорода.

II. $$UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O = UO_2 + 2CO_2 + 3H_2O$$
$$41{,}22 \quad 27{,}01$$
(Числа уменьшены в 10 раз)

Путем осаждения из концентрированного раствора нитрата уранила щавелевой кислотой при нагревании получают желтый порошок $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$, который в токе водорода ниже температуры красного каления переходит в черный очень мелкий порошок UO_2, обладающий пирофорными свойствами.

Свойства. Мол. вес 270,1. Коричневый порошок. Т. пл. 2176° в атмосфере азота. D_4^{25} 10,8. Кристаллизуется по типу *C* 1 (тип флюорита).

Литература. I. Biltz W., Müller H., Z. anorg. Chem., 163, 261 (1927).
II. Jander W., Z. anorg. Chem., 138, 321 (1924).

ТРЕХОКИСЬ УРАНА (VI)

UO_3

Получение чистой UO_3 затруднено тем обстоятельством, что при термическом расщеплении соединений уранила в препарате еще остаются следы летучих компонентов. При более высокой температуре происходит нежелательная диссоциация с образованием U_3O_8 и кислорода. Поэтому для получения безупречных препаратов необходимо проводить этот синтез при повышенном давлении кислорода.

I. $$UO_4 \cdot 2H_2O = UO_3 + {}^1/_2O_2 + 2H_2O$$
$$338{,}09 \quad 286{,}07$$

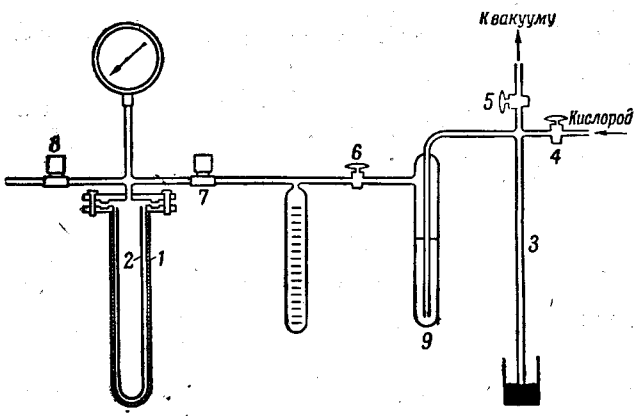
5—10 *г* высушенной перекиси помещают в открытом стаканчике для взвешивания в предварительно нагретую до 350° тигельную печь,

пропускают через отверстие в крышке печи сильный ток кислорода, поддерживают сначала в продолжение 3—5 час. температуру на уровне 350° и затем нагревают еще исходный материал в течение от $^1/_2$ часа до 1 часа до 400°. Стаканчик для взвешивания закрывают крышечкой и дают ему охладиться в эксикаторе.

II. Можно получить UO_3 путем нагревания нитрата уранила в кислороде до 500°. Однако в этом случае препарат будет содержать следы воды.

III. $$\underset{842,21}{U_3O_8} + {}^1/_2O_2 = \underset{858,21}{3UO_3}$$

На рис. 281 изображен прибор, в котором значительные количества U_3O_8 могут быть при повышенном давлении кислорода переведены в UO_3. Реакционный сосуд *1* состоит из



Р и с. 281. Получение трехокиси урана. (VI).
1—реакционный сосуд; *2*—вставная кварцевая трубка; *3*—манометр; *4*, *5*, *6*—краны; *7*, *8*—вентили высокого давления; *9*—ловушка.

трубки, сделанной из сплава инконель (сплав хрома с никелем), привинченной к латунной пластинке и снабженной прокладкой из неопрена (полимеризат хлорбутадиена). Верхняя латунная пластинка присоединена при помощи латунной крестовины к двум мембранным вентилям высокого давления и к манометру.

Вставная кварцевая трубка *2* облегчает внесение нового количества вещества. Манометр *3* устроен таким образом, что он может служить также вентилем повышенного давления. Градуированная трубка должна иметь величину, достаточную для того, чтобы находящийся в ней жидкий кислород создавал желаемое повышенное давление в реакционном сосуде.

Для получения UO_3 во вставную кварцевую трубку помещают чистый окисел U_3O_8 (или приготовленную по методу I UO_3) и после этого завинчивают реакционный сосуд. Через систему трубок при помощи крана *4* вытесняют воздух кислородом, который может выходить через манометр. Затем кран *4* закрывают и прибор эвакуируют, открывая краны *5* и *6*. При этом вентиль *7* остается открытым, а вентиль *8*—закрытым. Нагреванием во время эвакуирования реакционного сосуда *1* в течение 1 часа до 850° вполне высушивают U_3O_8. С помощью манометра Мак-Леода устанавливают момент, когда газы из прибора окажутся полностью эвакуированными, после чего закрывают кран *5*, ведущий к вакуумному насосу. Затем закрывают также кран *6* и вентиль *7*. Для наполнения ловушки *9* жидким кислородом ее погружают в жидкий азот и открывают кран *4*. При этом в ловушке должен конденсироваться кислород в количестве, бо́льшем на 10% сравнительно с тем его количеством, которое требуется для наполнения реакционного сосуда до достижения давления 27 *атм*. Необходимое для такого наполнения реакционного сосуда количество кислорода может быть установлено после первого применения установки более точно. После конденсации в ловушке достаточного количества жидкого кислорода кран *4* закрывают. Затем градуированную трубку погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом, открыв при этом кран *6*. Точное количество кислорода, требующееся по расчету для создания необходимого повышенного давления, отмеряют по градуированной трубке и после этого кран *6* закрывают. Затем реакционный сосуд охлаждают жидким азотом и открывают вентиль *7*. Градуированную трубку погружают в жидкий кислород, чтобы создать в ней давление, приблизительно равное 1 *атм*, причем кислород перегоняется в реакционный сосуд. После этого вентиль *7* закрывают и реакционный сосуд *1* очень осторожно доводят до комнатной температуры во избежание распыления U_3O_8 испаряющимся кислородом. Лучше всего для этой цели заменить сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом, пустым сосудом Дьюара. Реакционную трубку окружают электрической печью и нагревают ее в течение 40 час. при 600—700°. Если в реакционной трубке сконденсируется слишком много кислорода, то избыток может быть выпущен через вентиль *8*. Оставшийся в ловушке жидкий кислород может быть удален насосом или же он может медленно испариться через манометр, в то время как ловушка будет погружена в сосуд Дьюара с постепенно

испаряющимся жидким азотом. По данным рентгеновского исследования таким образом получается чистая UO_3.

Свойства. Светлооранжево-желтый очень гигроскопичный аморфный порошок или гексагональные кристаллы. UO_3 растворима в минеральных кислотах с образованием солей уранила. При взаимодействии с водой она присоединяет последнюю при комнатной температуре в течение 24 час. с образованием $UO_3 \cdot H_2O$. D_4^{25} 7,368.

Красная гексагональная модификация, менее устойчивая, образуется при 450—500° и по своей кристаллической структуре соответствует структуре U_3O_8.

Литература. I. Biltz W., Müller H., Z. anorg. Chem., **163**, 258 (1927).

II. Hüttig G. F., v. Schroeder E., Z. anorg. Chem., **121**, 250 (1922); Lu S. S., Sci. Technol. China, **1**, 12 (1948); C **1949**, II. 951.

III. Sheft J., Fried S., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2172 (1950).

ПЕРЕКИСЬ УРАНА
$UO_4 \cdot 2H_2O$

Перекись урана осаждается из раствора нитрата уранила при обработке его перекисью водорода.

I. Кипящий 10%-ный раствор нитрата уранила по каплям обрабатывают 30%-ной H_2O_2, образовавшийся белый аморфный осадок отсасывают через фильтр с самыми мелкими порами (мембранный фильтр) и наилучшим образом промывают кипящей водой. Полученную после отсасывания светложелтую, как сера, перекись высушивают сначала на воздухе на глиняных тарелках, затем доводят при 100° до постоянного веса и сохраняют в вакууме над P_2O_5.

II. Из $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ и H_2O_2 можно получить кристаллическую негигроскопичную $UO_4 \cdot 3H_2O$, которая переходит в вакууме над P_2O_5 в дигидрат.

III. Хорошо фильтрующийся гидрат перекиси образуется при полудневной обработке 3 *г* UO_3 при комнатной температуре 50 *мл* H_2O_2 (30%-ной).

Свойства. Мол. вес $UO_4 \cdot 2H_2O$ 338,10. Желтовато-белый аморфный порошок или тонкие иглы.

Литература. I. u. II. Rosenheim A., Daehr H., Z. anorg. Chem., **181**, 178, 180 (1929).

III. Sieverts A., Müller E., Z. anorg. Chem., **173**, 299 (1928).

ДВУСЕРНИСТЫЙ УРАН [СУЛЬФИД УРАНА (IV)]
US_2

$$UCl_4 + 2H_2S = US_2 + 4HCl$$
379,90 *44,3 л* 302,2

Для получения US_2 лучше всего пользоваться Na_2UCl_6, который следует предпочесть UCl_4 вследствие его меньшей летучести. При получении UCl_4 (см. стр. 657) в находящуюся между суженными местами часть трубки помещают 10 *г* измельченного NaCl. Путем сплавления возогнанного UCl_4 с NaCl получают лепешку цвета зеленой лягушки. Хлор откачивают из реакционной трубки и через нее пропускают в течение 4—5 час. ток сухого H_2S (полученного или из запаса жидкого H_2S или путем предварительного пропускания чистого сухого водорода над лодочкой со сплавленной серой) над нагретым до 600—700° Na_2UCl_6 до тех пор, пока в отходящих газах больше не будет присутствовать HCl. Продукту реакции дают охладиться в атмосфере H_2S, полученный US_2 промывают в течение короткого времени ледяной водой, не содержащей воздуха, затем спиртом и эфиром и высушивают в вакууме при 140°.

Свойства. Черные листочки с металлическим блеском, изменяющиеся на воздухе лишь по прошествии значительного времени. D_4^{25} 7,96.

Литература. Strotzer E. F., Schneider O., Biltz W., Z. anorg. Chem., **243**, 307 (1940); Colani A., Ann. chim. phys. (8), **12**, 80 (1907); Flatt R., Hess W., Helv. chim. Acta, **21**, 526 (1938).

СУЛЬФАТ УРАНА (IV)
$U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ИЛИ $\cdot 4H_2O$

ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ UO_2SO_4:

$$UO_2SO_4 + H_2SO_4 + 2\ominus \rightarrow U(SO_4)_2$$
$(\cdot 3H_2O)$ $(\cdot 8H_2O)$
420,20 98,09 574,37

Электролит состоит из приблизительно насыщенного раствора $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (1 моль) с приблизительно двойным количеством (2 моля) серной кислоты по сравнению с требующимся по приведенному выше уравнению. $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ получают из $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ путем выпаривания последнего досуха с H_2SO_4 и упаривания растворенного в воде остатка до приобретения им густой консистенции, после чего медленно выкристаллизовывается $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$. Подлежащая восстановлению жидкость находится в охлажденном толстостенном стеклянном стакане, служащем катодным пространством. Глиняный цилиндр образует анодное пространство. При применении в качестве катода ртути, а в качестве анода—угольного стержня можно получить наилучшие результаты. Слой ртути находится на дне катодного пространства; ток подводят через вплавленную в стеклянную трубку медную проволоку. При

токе 3—5 *а* восстановление протекает довольно быстро. Осадки, образовавшиеся во время электролиза, переводят снова в раствор путем добавления небольшого количества воды. Катодная жидкость принимает, наконец, темно-зеленую, стально-синюю или черно-фиолетовую флюоресцирующую окраску. При продолжении электролиза после окисления трехвалентного урана до четырехвалентного состояния образуется соединение, которое в проходящем свете окрашено в красно-бурый цвет; оно является очень неустойчивым и на воздухе быстро опять приобретает окраску соединений четырехвалентного урана.

Такие полученные электролизом кислые концентрированные растворы $U(SO_4)_2$ очень устойчивы и могут сохраняться без изменения в течение нескольких недель в отличие от сильно разбавленных растворов.

Путем концентрирования в вакууме над H_2SO_4 или путем выпаривания на воздухе при температуре ниже 75° получают $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ в виде крупных темнозеленых кристаллов, а на холоду при осаждении спиртом — в виде светлозеленого мелкокристаллического порошка.

Чтобы получить тетрагидрат $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, электролитически восстановленный раствор обрабатывают при сильном встряхивании по каплям концентрированной H_2SO_4 до тех пор, пока дальнейшее добавление уже не будет вызывать осаждения. При этом температура повышается до 40—50°.

Соль промывают спиртом и эфиром и высушивают на глине.

Свойства. Мол. вес $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 574,32.

Темнозеленые моноклинные призмы. При растворении в воде наступает гидролиз с выделением основного сульфата $UOSO_4 \cdot 2H_2O$.

Растворимость в 0,01 н. H_2SO_4:			
Температура	20,0	40,0	60,0°
Вес. % $U(SO_4)_2$	8,78	18,50	29,93
Мол. вес $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	502,26		

Мол. вес $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 502,26.

Беловато-зеленый осадок, образованный из звездчато расположенных игл. Растворим в воде с выделением основного сульфата; растворим в разбавленных кислотах.

Растворимость в 0,1 н. H_2SO_4:			
Температура	25,0	40,0	80,0°
Вес. % $U(SO_4)_2$	12,62	8,98	6,93

Литература. Meyer R. J., Nachod H., Liebigs Ann., **440**, 192 (1924).

КАРБОНАТ УРАНИЛА-АММОНИЯ

$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$

$$\underset{(\cdot 6H_2O)}{2UO_2(NO_3)_2} + 6NH_4OH = \underset{624,22}{(NH_4)_2U_2O_7} +$$
$$\underset{1004,42}{}$$
$$+ 4NH_4NO_3 + 3H_2O$$
$$\underset{624,52}{(NH_4)_2U_2O_7} + 6(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O =$$
$$= \underset{1044,52}{2(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]} + 6NH_4OH$$

Из водного раствора 10 *г* $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ осаждают действием концентрированного раствора аммиака $(NH_4)_2U_2O_7$ в виде мелкого желтого порошка; после отсасывания и промывания водой на водяной бане в течение некоторого времени (около 10 мин.) при 70° перемешивают его с избытком концентрированного раствора $(NH_4)_2CO_3$, после чего сливают стоящий над осадком прозрачный раствор. Из этого раствора выделяются при стоянии в течение ночи желтые кристаллы, которые хорошо отсасывают и высушивают на воздухе. Остаток (нерастворившийся $(NH_4)_2U_2O_7$) несколько раз обрабатывают при 70° маточным раствором, как было указано выше, до тех пор, пока при охлаждении не перестанут выделяться кристаллы.

Выход 5—8 *г*.

Свойства. Мол. вес 522,26. Хорошо образованные желтые прозрачные призматические кристаллы моноклинной системы, трудно растворимые в воде, нерастворимые в спирте и эфире. Поддаются перекристаллизации без изменения из воды, содержащей $(NH_4)_2CO_3$. D 2,773.

Литература. Ebelmen, Liebigs Ann., **43**, 302 (1842).

УРАНИЛДИБЕНЗОИЛМЕТАН

$UO_2(C_{15}H_{11}O_2)_2$

$$\underset{(\cdot 2H_2O)}{UO_2(CH_3CO_2)_2} + \underset{448,48}{2C_6H_5 \cdot C(OH){:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5} =$$
$$\underset{424,19}{}$$
$$= \underset{716,55}{[C_6H_5 \cdot CO{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5]_2UO_2} + \underset{120,10}{2CH_3COOH},$$

Раствор ацетата уранила в метиловом спирте смешивают на холоду с раствором дибензоилметана. При этом раствор тотчас же окрашивается в интенсивный красно-желтый цвет, и через несколько секунд начинается выделение уранилдибензоилметана в виде порошка, который может быть перекристаллизован из большого количества горячего спирта. Другие рас-

творители также пригодны для его очистки, однако уранилдибензоилметан образует почти со всеми этими растворителями хорошо кристаллизующиеся продукты присоединения.

Это соединение применяется при аналитическом определении для быстрого удаления образующихся при расщеплении урана редких земель, которые в присутствии воды не образуют дибензоилметановых комплексов. Путем экстрагирования уран может быть быстро и удобно выделен в виде комплексного соединения с UO_2.

Свойства. Оранжево-желтые кристаллы, изменяющие свой цвет при температуре около 180°; начиная с 245° разлагаются. Хорошо растворимы во всех кетонах и сложных эфирах, а также в пиридине; умеренно растворимы в этиловом спирте, трудно растворимы в эфире, нерастворимы в углеводородах, как, например, в бензоле, толуоле, бензине. Соединение водостойкое, однако разлагается кислотами и щелочами (даже NH_4OH).

Литература. G ö t t e H., Naturforsch., **1**, 378 (1946); получение дибензоилметана: Вейганд К., Методы эксперимента в органической химии ч. II, Издатинлит, 1950, стр. 222; J. Am. Chem. Soc., **21**, 964, (1899).

РАЗДЕЛ 25

МАРГАНЕЦ

К. ЛЮКС

МАРГАНЕЦ

Mn

I. ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ПУТЕМ

Электролитическим путем можно получить очень чистый марганец при следующих условиях.

Электролиз проводят при отделенных друг от друга катодном и анодном пространствах с применением в качестве диафрагмы парусины или керамической массы. Катодная жидкость содержит 300 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ и 100 *г* $(NH_4)_2SO_4$ на 1 *л*; анодная жидкость—100 *г* $(NH_4)_2SO_4$ на 1 *л*. Катод состоит из полированной пластинки из нержавеющей стали, анод—из свинца. При плотности тока на катоде 2—3 *а* на 1 $дм^2$ электролит должен нагреваться не выше, чем до 28—30°. В катодном пространстве значение pH должно быть в пределах 6—8. В анодном пространстве содержание свободной серной кислоты не должно превышать 5%. Для предотвращения окисления катодной жидкости и для достижения равномерного отложения марганца к электролиту время от времени добавляют небольшое количество насыщенного раствора SO_2 так, чтобы его концентрация поддерживалась приблизительно на уровне 0,1 *г* SO_2 на 1 *л*.

Выход по току составляет 50—70%. Наряду с примесями, содержание которых зависит от чистоты примененной для электролиза электролитной жидкости, металл содержит до 0,02% серы, а также водород, который, однако, может быть легко удален нагреванием металла в вакууме. Выделившийся γ-марганец имеет серебристо-серый цвет, хорошо поддается полировке и устойчив на воздухе. Однако прилегающая к катоду обратная сторона вследствие постепенного перехода в мелкозернистый β-марганец тверда. При других условиях получаются блестящие слои, которые быстро темнеют на воздухе. На этот случай рекомендуется металл тотчас же после его удаления из ванны опускать в 5%-ный раствор $Na_2Cr_2O_7$; благодаря этому он становится пассивным и остается блестящим.

II. ПОЛУЧЕНИЕ МАРГАНЦА ПУТЕМ ПЕРЕГОНКИ

Очень чистый марганец можно получить путем перегонки марганца, полученного алюминотермически или электролитически. Металл перегоняют в высоком вакууме в лодочке из спекшегося глинозема в надежно закрытой с одной стороны герметической трубке из высокоглиноземистой массы (массы Пифагора), нагреваемой при помощи печи с силитовым стержнем до 1250—1350° соответственно до давления паров марганца 1—2 *мм* рт. ст. Вблизи от лодочки находится охлаждаемая проточной холодной водой петля из никелевой трубочки, на которой отгоняемый металл осаждается в виде иголочек, легко отделяемых путем слабого постукивания. Полученный таким путем металл чрезвычайно реакционноспособен и воспламеняется на воздухе. Поэтому все дальнейшие операции необходимо проводить в атмосфере аргона, не содержащего кислорода.

В менее реакционноспособной форме металл отлагается на неохлажденной поверхности, например на корундовом стержне. Компактные корки кристаллического металла, отличающиеся серебристым блеском, легко поддаются расщеплению на листочки и растиранию в порошок. Продукт представляет собой устойчивую ниже 742° α-модификацию.

Свойства. Ат. вес 54,93; т. пл. 1221°; т. кип. 2152°. Электролитически отложившийся Mn (I): *D* 7,2; γ-Mn кристаллизуется по типу *A*6.

Перегнанный Mn (II): *D* 7,44; α-Mn кристаллизуется по типу *A*12.

Литература. I. Springer R., Die elektrolytische Abscheidung des Mangans, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1951; Shelton S. M., Royer M. B., Trans. Electrochem. Soc., **74**, 447 (1938); C. **1939**, I, 2284; Мед

делев И. А., Орлова С. И., Шпичинецкий Я. С., Металлургия цветных металлов, 16, 53 (1941); Herrmann E., Ann. Phys., (5) 37, 155 (1940).
II. Schenck R., Kortengräber A., Z. anorg. Chem., 210, 273 (1933); Haraldsen H., Klemm W., ibid., 220, 184 (1934); Gayler M. L. V., Metallwirtschaft, 9, 678 (1930).

ЗАКИСЬ МАРГАНЦА [ОКИСЬ МАРГАНЦА (II)]

MnO

$$\underset{(\cdot 6H_2O)}{Mn(NO_3)_2} = MnO_2 + 2NO_2;\ MnO_2 + H_2 =$$
$$287{,}07$$
$$= MnO + H_2O$$
$$70{,}93$$

$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ нагревают на воздухе почти до 300°. Полученный продукт, приблизительно соответствующий формуле $MnO_{1,95}$, растирают в порошок и восстанавливают водородом при почти такой же или при более высокой температуре. MnO, окрашенный в травянисто-зеленый или матово-зеленый цвет, можно получить из всех окислов и соответствующих солей марганца путем восстановления водородом при температурах не выше 1200°.

Свойства. Т. пл. 1785°. *D* 5,18. Кристаллизуется по типу *B*1 (тип NaCl).

Литература. Dubois P., Ann. chimie (11), 5, 432 (1936); получение путем нагревания $MnCO_3$ или MnC_2O_4 в высоком вакууме: Le Blanc M., Wehner G., Z. phys. Chem., A. 168, 61 (1934); Moore T. E., Ellis M., Selwood P. W., J. Am. Chem. Soc., 72, 856 (1950); получение путем нагревания $MnCO_3$, в токе азота: Ulich H., Siemonsen H., Arch. Eisenhüttenw., 14, 27 (1940); Z. Elektrochem., 45, 637 (1939).

ГИДРАТ ЗАКИСИ МАРГАНЦА [ГИДРООКИСЬ МАРГАНЦА (II)]

$Mn(OH)_2$

$$\underset{(\cdot 4H_2O)}{MnCl_2} + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2KCl$$
$$197{,}92 \qquad 112{,}22 \qquad 88{,}95 \qquad 149{,}12$$

Раствор 300 *г* чистого («для анализа») КОН в 500 *мл* воды нагревают, по Симону, в круглодонной колбе (см. рис. 282) при пропускании водорода, совершенно очищенного от примеси кислорода, в течение приблизительно $^1/_2$ часа, затем прибавляют из капельной воронки раствор 15—17 *г* $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 15 *мл* кипяченой воды, также освобожденной от примеси кислорода. Смесь как можно скорее нагревают в масляной бане при непрерывном пропускании водорода до 190—200°. После полного растворения аморфного осадка $Mn(OH)_2$ колбе дают медленно охладиться в масляной бане. При этом образовавшееся соединение снова осаждается в виде белых листочков с перламутровым блеском.

После полного охлаждения добавляют из капельной воронки кипяченую воду, через которую пропускается водород до тех пор, пока колба почти не наполнится жидкостью,

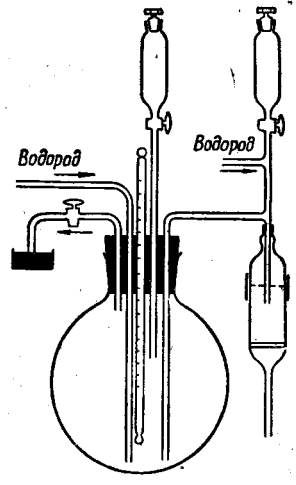


Рис. 282. Получение $Mn(OH)_2$.

и затем отсасывают щелочь, не прекращая пропускания водорода через трубку, доходящую почти до дна колбы. Эта трубка присоединена через омываемый током газообразного водорода стеклянный фильтр из иенского стекла к склянке для отсасывания, которая в свою очередь присоединена через промывную склянку, содержащую раствор $CrCl_2$, к насосу. После многократного промывания кристаллов в колбе небольшими количествами жидкости их переносят путем вытряхивания из колбы на стеклянный фильтр и промывают на нем при помощи второй капельной воронки обильным количеством не содержащей кислорода воды, затем абсолютным спиртом, через который пропускают водород, и не содержащим перекисей эфиром. Наконец, вещество высушивают на стеклянном фильтре в эксикаторе над P_2O_5 в высоком вакууме.

Указанным путем получают хорошо кристаллизованный препарат с умеренным выходом. Более значительные количества микрокристаллического продукта получают путем кипячения с концентрированным раствором NaOH.

Свойства. При отсутствии в высушенном препарате примесей щелочи и аморфных частиц он остается устой-

чивым в наполненном воздухом эксикаторе в течение нескольких недель. Кристаллизованное соединение встречается также в природе в виде пирохроита.

D 3,258. Растворимость (18°) 0,0019 *г* на 1 *л*. Кристаллизуется по типу *C*6.

Литература. Simon A., Z. anorg. Chem., **232**, 369 (1937); Moore T. E., Ellis M., Selwood P. W., J. Am. Chem. Soc., **72**, 858 (1950); Scholder R., Kolb A., Z. anorg. Chem., **264**, 211 (1951).

ОКИСЬ МАРГАНЦА (III)

γ-Mn_2O_3, γ-MnO(OH)

$$\underset{446,16}{2MnSO_4 \cdot 4H_2O} + \underset{34,02}{H_2O_2} + \underset{68,12}{4NH_3} = \underset{175,88}{2MnO(OH)} + 2(NH_4)_2SO_4 + \underset{264,30}{} + 6H_2O$$

По Марти, рентгенографически определенная $\gamma = MnO(OH)$ образуется при обработке раствора 2,2 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ (10 *м*-молей) в 350 *мл* воды в большом стакане 34 *мл* 3%-ного раствора H_2O_2 (30 *м*-молей) и при последующем быстром прибавлении из мерного цилиндра в один прием при температуре 20° и при очень сильном перемешивании при помощи мотора 50 *мл* 0,2 *M* раствора NH_3 (10 *м*-молей). Темно-коричнево-черную суспензию, выделяющую кислород, нагревают тотчас же после приливания NH_3 как можно быстрее до кипения, дают ей покипеть в течение приблизительно 4 мин., фильтруют, промывают 1,5 *л* горячей воды и высушивают над P_2O_5 в вакууме при температуре около 100°.

Из γ-MnO(OH) можно путем осторожного обезвоживания в вакууме при 250° получить γ-Mn_2O_3. γ-MnO(OH) встречается в природе в виде минерала манганита.

Литература. Marti W., Über die Oxidation von Manganhydroxyd und über höherwertige Oxyde und Oxydhydrate des Mangans, диссертация, Bern, 1944, S. 83; Feitknecht W., Marti W., Helv. chim. Acta, **28**, 142 (1945); Moore T. E., Ellis M., Selwood P. W., J. Am. Chem. Soc., **72**, 861 (1950); Dubois P., Ann. chim., (11) **5**, 434 (1936); Simon A., Fehér F., Z. Elektrochem., **38**, 137 (1932); Krüll F., Z. anorg. Chem., **208**, 134 (1932).

ДВУОКИСЬ МАРГАНЦА [ОКИСЬ МАРГАНЦА (IV)]

MnO_2

$$\underset{287,07}{Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \underset{86,93}{MnO_2} + 2NO_2 + 6H_2O$$

$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ разлагают в воздухе при нагревании приблизительно до 190°, растирают в порошок, кипятят с азотной кислотой (1+6) и нагревают еще раз в токе воздуха до 450—500°. В препарате при рентгенографическом исследовании ясно обнаруживаются линии пиролюзита (β-MnO_2). Выделение кислорода начинается при атмосферном давлении в воздухе и температуре выше 530°, в кислороде—выше 565°.

Другие методы получения. MnO_2 можно получить из $(NH_4)_2S_2O_8$ и $MnCl_2$ в водном растворе [A. Simon, F. Fehér, Z. Elektrochem., 38, 137 (1932)], а также из NH_4MnO_4 и NH_3 в водном растворе, [см. A. Harzer, герм. пат. 713904, kl. 12, Gr. 3, а также цитированную ниже литературу.]

Описан способ получения из Mn_2O_7 [P. Dubois, Ann. Chimie, [11], **5**, 411 (1936); A. Simon, F. Fehér, Kolloid. Z, **54**, 50, (1931); A. Simon, F. Fehér, Z. Elektrochem., **38**, 137, (1932)].

Литература. Drucker C., Hüttner R., Z. phys. Chem., **131**, 263 (1928); Glemser O., Ber. dtsch. chem. Ges., **72**, 1879 (1939); Krüll F., Z. anorg. Chem., 208, 134 (1932); диссертация, Marti W., Bern, 1944; Moore T. E., Ellis M., Selwood P. W., J. Am. Chem. Soc., **72**, 863 (1950).

МАРГАНЦОВЫЙ АНГИДРИД (СЕМИОКИСЬ МАРГАНЦА)

Mn_2O_7

$$\underset{316,06}{2KMnO_4} + \underset{196,18}{2H_2SO_4} = \underset{272,36}{2KHSO_4} + Mn_2O_7 + H_2O$$
$$\underset{221,8}{}$$

В очищенную хромовой смесью и высушенную фарфоровую ступку наливают 15 *мл* концентрированной H_2SO_4 (*D* 1,84) и затем осторожно добавляют к кислоте в течение 10—15 мин. небольшими порциями 23 *г* $KMnO_4$, непрерывно перемешивая смесь пестиком. Для достижения надлежащего течения реакции нужно обязательно иметь в виду следующее: необходимо применять только самые чистые, не содержащие пыли или органических веществ кристаллы $KMnO_4$ (лучше всего марки Мерк, «для анализа»; кристаллы нельзя растирать в порошок). Кашеобразной смеси дают постоять в течение ночи в сухом месте, защищенном от пыли. За это время образуется твердая губчатая двуокись марганца, из которой можно очень осторожно выделить маслянистый марганцовый ангидрид Mn_2O_7.

Выход составляет 10 *г* (62%). Продукт реакции совершенно не содержит K^+ и SO_4^{2-}.

Свойства. Масло своеобразного запаха, окрашенное в отраженном свете в зеленый цвет с металлическим блеском, в проходящем свете—в темнокрасный цвет.

Т. пл. 5,9°; точка разложения около 55°, при 95° происходит детонация. В вакууме выше 10° быстро наступает разложение, имеющее характер детонации.

При разложении, имеющем характер детонации, образуется α-Mn_2O_3, при медленном разложении—γ-MnO_2. В концентрированной серной и фосфорной кислотах Mn_2O_7 растворим с образованием раствора оливково-зеленого цвета. Mn_2O_7 отличается гигроскопичностью; на влажном воздухе она медленно разлагается с образованием MnO_2 и с выделением кислорода, содержащего озон. При этом появляется красный туман, состоящий из $HMnO_4$. На холоду—10° (и без доступа влаги Mn_2O_7 устойчив).

С большинством органических соединений Mn_2O_7 реагирует со взрывом. Уксусная кислота, уксусный ангидрид и CCl_4 окисляются действием Mn_2O_7 уже при температуре ниже комнатной. D_4^{20} 2,396; теплота образования—177,4 *ккал* (20°).

Опасное соединение! Чувствительность Mn_2O_7 к удару соответствует чувствительности к удару гремучей ртути.

Литература. Lovén J. M., Ber. dtsch. chem. Ges., **25**, Ref. 620 (1892); Simon A., Fehér F., Z. Elektrochem., **38**, 138 (1932); Glemser O., Schröder H., Z. anorg. Chem., 1953.

ТЕТРАОКСОМАНГАНАТ (V) НАТРИЯ [МАНГАНАТ (V) НАТРИЯ]

$Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$

$$\underset{316,06}{2KMnO_4} + \underset{504,40}{2Na_2SO_3 \cdot 7H_2O} + \underset{240,06}{6NaOH} + \underset{72,08}{4H_2O} = \underset{736,24}{2Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O} + \underset{284,12}{2Na_2SO_4} + \underset{112,22}{2KOH}$$

Раствор 2 *г* истертого в тонкий порошок $KMnO_4$ и 50 *мл* 28%-ного (по весу) раствора NaOH перемешивают при хорошем охлаждении льдом с 3,5 *г* мелкоистертого $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ в течение около 10 мин. до тех пор, пока не образуется однородная светлоголубая кристаллическая кашеобразная масса. Затем эту массу отсасывают на охлажденном льдом стеклянном фильтре и промывают осадок 28%-ным (по весу) раствором NaOH, охлажденным до 0° и, наконец, надежно очищенным от присутствия альдегида этиловым спиртом, охлажденным до —10°.

Свойства. Мол. вес 368,1. Хорошо кристаллизующаяся в виде небесноголубых палочек соль; не изменяется при 0° при условии защиты ее от действия воды и CO_2. Раствор соли, в 50%-ном (по весу) растворе KOH окрашивается при разбавлении или при нагревании в травянисто-зеленый цвет. Одновременно выделяется MnO_2 в соответствии со следующим уравнением:

$$2Na_3MnO_4 + 2H_2O = Na_2MnO_4 + MnO_2 + 4NaOH$$

Литература. Lux H., Z. Naturforsch., **1**, 281 (1946).

ТЕТРАОКСОМАНГАНАТ (VI) КАЛИЯ [МАНГАНАТ КАЛИЯ (VI)]

K_2MnO_4

$$\underset{316,06}{2KMnO_4} + \underset{112,22}{2KOH} = \underset{394,26}{2K_2MnO_4} + {}^1/_2O_2 + H_2O$$

10 *г* $KMnO_4$ кипятят с раствором 30 *г* KOH в 50 *мл* воды в открытой конической колбе емкостью 250 *мл* до тех пор, пока раствор не приобретет чисто зеленый цвет. Затем испарившуюся воду возмещают приливанием новой порции воды и раствор ставят на лед. Выделившиеся черновато-зеленые кристаллы с фиолетовым отблеском собирают на стеклянном фильтре из иенского стекла, промывают при сильном отсасывании 1 н. раствором едкого кали и высушивают над P_2O_5. Соль может быть перекристаллизована путем растворения ее в разбавленном растворе едкого кали и упаривания в вакууме.

Свойства. Мол. вес 197,1. Растворимость (20°) в 2 н. растворе KOH 224,7 *г* на 1 *л*, в 10 н. растворе KOH—3,15 *г* на 1 *л*.

Литература. Jensen K. A., Klemm W., Z. anorg. Chem., **237**, 47 (1938); Lubold t R., J. prakt. Chem., **77**, 315 (1859).

ТЕТРАОКСОМАНГАНАТ (VII) БАРИЯ [ПЕРМАНГАНАТ БАРИЯ, МАНГАНАТ (VII) БАРИЯ]

$Ba(MnO_4)_2$

$$\underset{316,06}{2KMnO_4} + \underset{261,38}{Ba(NO_3)_2} + \underset{315,54}{Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O} = \underset{512,58}{2BaMnO_4} + {}^1/_2O_2 + 2KNO_3 + 9H_2O$$

$$\underset{768,87}{3BaMnO_4} + \underset{44,8\ л}{2CO_2} = \underset{394,74}{2BaCO_3} + \underset{86,93}{MnO_2} + \underset{375,22}{Ba(MnO_4)_2}$$

100 *г* $KMnO_4$ и 100 *г* $Ba(NO_3)_2$ растворяют в 1,5 *л* кипящей воды и обрабатывают 20 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Смесь нагревают при частом перемешивании на водяной бане до сильного ослабления выделения кислорода, затем добавляют еще 20 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и продолжают поступать таким образом при возмещении испаряющейся воды до тех пор, пока жидкость под конец не станет бесцветной. После того как труднорастворимый $BaMnO_4$ осядет на дно вместе с некоторым количеством MnO_2 и $BaCO_3$, жидкость сливают, осадок многократно промывают несколькими литрами кипящей воды путем декантации, кипятят с разбавленным раствором $Ba(OH)_2$ и еще раз основательно промывают кипящей водой.

Осадок взмучивают в 1 *л* воды и полностью разлагают путем одновременного пропускания в течение нескольких часов двуокиси углерода и перегретого водяного пара. Затем дают осадку осесть, отсасывают жидкость через стеклянный фильтр и упаривают раствор до тех пор, пока при охлаждении еще будут выде-

ляться почти черные кристаллы. Выход составляет 65—80 *г*, соответственно, 80—100% вычисленного количества. Путем взаимодействия $Ba(MnO_4)_2$ с эквивалентным количеством сульфата могут быть получены перманганаты самых различных металлов.

Свойства. *D* 3,77. Мало растворим в воде.

Литература. Muthmann W., Ber. dtsch. chem. Ges., 26, 1017 (1893); Grimm H. G., Peters C., Wolff H., Z. anorg. Chem., 236, 73 (1938).

ТЕТРАОКСОМАНГАНАТ (VII) СЕРЕБРА [ПЕРМАНГАНАТ СЕРЕБРА, МАНГАНАТ (VII) СЕРЕБРА]

$AgMnO_4$

$$KMnO_4 + AgNO_3 = AgMnO_4 + KNO_3$$
158,03 169,89 226,81 101,11

Для получения $AgMnO_4$ приливают нагретый до 80° раствор 5 *г* $AgNO_3$ в 100 *мл* воды к нагретому до 80° раствору 4,66 *г* $KMnO_4$ в 300 *мл* воды, подкисленному одной каплей концентрированной азотной кислоты, и дают раствору охладиться. Ввиду того что продукт реакции еще содержит калий, его перекристаллизовывают из воды, имеющей температуру 80°, путем медленного охлаждения.

Черные игольчатые кристаллы с металлическим блеском разлагаются при продолжительном хранении. Вследствие своей незначительной растворимости соль менее пригодна для получения других перманганатов, чем $Ba(MnO_4)_2$.

Свойства. Растворимость в воде (при комнатной температуре) 9 *г* на 1 *л*. *D* 4,49; кристаллизуется по типу HO_9.

Литература. Büssem W., Herrmann K., Z. Kristallogr., A 74, 459 (1930).

СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

$BaSO_4$—$KMnO_4$

Описанные и подробно исследованные Гриммом и Вагнером аномальные смешанные кристаллы получают простым сливанием растворов K_2SO_4 и $Ba(NO_3)_2$, содержащих значительное количество $KMnO_4$. Для этого подходящими условиями являются, например, следующие.

В 1 *л* воды растворяют при нагревании 1,31 *г* $Ba(NO_3)_2$ (5 *м*-молей) и 50 *г* $KMnO_4$, в другом литре воды—0,87 *г* K_2SO_4 (5 *м*-молей) и 50 *г* $KMnO_4$. Прозрачные, если необходимо профильтрованные путем отсасывания через стеклянный фильтр, растворы доводят до температуры около 50°, сливают вместе и оставляют еще стоять в течение короткого времени при той же температуре для оседания.

После промывания подвергнутых отсасыванию смешанных кристаллов ацетоном до тех пор, пока промывная жидкость будет стекать окрашенной только в слабый розовый цвет, получают препарат с содержанием 25—30 мол.% $KMnO_4$. Однако при обработке водой эти смешанные кристаллы в значительной степени подвергаются разложению. Более устойчивые смешанные кристаллы с содержанием 6—8 мол.% $KMnO_4$ получают путем промывания водой, нагретой до 50°, приливания раствора SO_2 и нового промывания. Розово-фиолетовый порошок может быть даже подвергнут кипячению с растворами SO_2 или других восстановителей без какого-либо изменения. В результате продолжительного воздействия солнечного света он с поверхности разлагается с выделением окислов марганца.

Литература. Grimm H. G., Wagner G., Z. phys. Chem., 132, 135 (1928); Benrath A., Schackmann H., Z. anorg. Chem., 218, 139 (1934).

ХЛОРИД МАРГАНЦА (III) КАЛИЯ

K_2MnCl_5

$$KMnO_4 + 8HCl + KCl = K_2MnCl_5 + 2Cl_2 + 4H_2O$$
158,03 291,76 74,56 310,42 141,82 72,08

Для получения этой смешанной соли поступают по Вейнланду и Динкеляккеру следующим образом: 5 *г* истертого в порошок $KMnO_4$ вносят при встряхивании в 50 *мл* приблизительно 40%-ной соляной кислоты (*D* 1,19). Образующийся сначала тонкий коричневый осадок постепенно переходит при частом встряхивании в раствор с обильным выделением хлора. Смесь оставляют стоять в течение 2 час., сливают для отделения от выделившегося черного K_2MnCl_6, по каплям приливают при помешивании концентрированной водный раствор KCl к темнокрасно-коричневому раствору до тех пор, пока раствор не станет лишь слабоокрашенным. Кристаллический коричневатый осадок K_2MnCl_5 отсасывают и высушивают над KOH.

Литература. Weinland R. F., Dinkelacker P., Z. anorg. Chem., 60, 173 (1908); относительно гидрата $K_2MnCl_5 \cdot H_2O$ см. Rice C. E., J. Chem. Soc. (London) 73, 260 (1898).

ГЕКСАХЛОРОМАНГАНАТ (IV) КАЛИЯ

K_2MnCl_6

$$\underset{277,94}{Ca(MnO_4)_2} + \underset{583,52}{16HCl} + \underset{298,24}{4KCl} = \underset{691,74}{2K_2MnCl_6} + \underset{110,99}{CaCl_2} + 8H_2O + 3Cl_2$$

По Вейнланду и Динкеляккеру, вносят 5,0 *г* $Ca(MnO_4)_2$ при помешивании в 50 *мл* 40%-ной соляной кислоты, охлажденной смесью соли со льдом, и одновременно приливают по каплям раствор 2 *г* KCl в 8 *мл* воды. Кристаллический, почти черный осадок быстро отсасывают и высушивают в течение короткого времени на глиняной тарелке над концентрированной H_2SO_4.

Свойства. Мол. вес 345,9. Соль, состоящая из кристалликов, окрашенных в проходящем свете в темно-красный цвет, все время выделяет также и на сухом воздухе газообразный хлор.

Литература. Weinland R. F., Dinkelacker P., Z. anorg. Chem., **60**, 173 (1908).

ДВУСЕРНИСТЫЙ МАРГАНЕЦ [СУЛЬФИД МАРГАНЦА (II)]

MnS

α-MnS ЗЕЛЕНЫЙ, КУБИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Эту подробно изученную рентгенографически модификацию получают, согласно методике Классена, следующим путем. Нагретый до кипения раствор приблизительно 10 *г* $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, содержащий небольшое количество $K_2C_2O_4$, обрабатывают избытком раствора NH_3 и насыщают в горячем состоянии сероводородом. Выпадающая смесь зеленого и красного MnS превращается при дальнейшем нагревании в короткое время полностью в устойчивую темнозеленую модификацию. Сульфид для удаления захваченной серы три раза кипятят с разбавленным раствором свежеприготовленного бесцветного $(NH_4)_2S$ и после отфильтровывания промывают сероводородной водой, затем спиртом и эфиром, после чего в заключение высушивают при помощи масляного вакуумного насоса при 120°.

Получение α-MnS (алабандина) сухим путем описали Харальдсен и Клемм [Z. anorg. Chem., 220, 183 (1934)]; относительно синтеза MnS_2 (гауерита) см. W. Biltz, F. Wiechmann, Z. anorg. Chem., 228, 271 (1936).

Свойства. Мол. вес 86,99. *D* 3,99. Т. пл. 1610°. Кристаллизуется по типу *B*1 (тип каменной соли).

Литература. Schnaase H., Z. phys. Chem., (B) **20**, 89 (1933); Mehmed F., Haraldsen H., Z. anorg. Chem., **235**, 194 (1938); Classen A., Z. anal. Chem., **16**, 319 (1877).

β-MnS КРАСНЫЙ, КУБИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Эту модификацию получают по Шнаазе путем пропускания H_2S в холодный раствор 50 *г* $Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ в 300 *мл* воды. Сульфид в бо́льшей своей части осаждается на дно через некоторое время в виде красно-бурого осадка; другая часть его пристает к стеклянным стенкам в виде красивой красной, как сурик, корки. Осадок промывают по возможности путем декантации водой, содержащей H_2S, и после промывания спиртом и эфиром высушивают при 80° в вакууме, достигаемом при действии масляного насоса.

Кристаллизуется по типу *B*3 (тип цинковой обманки).

Литература. Schnaase H., Z. phys., (B) **20**, 89 (1933); Mehmed F., Haraldsen H., Z. anorg. Chem., **235**, 194 (1938).

γ-MnS КРАСНЫЙ, ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Для получения этой модификации по Шнаазе растворяют 20 *г* «чистого для анализа» $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ с добавлением NH_4Cl в 500 *мл* кипяченой воды, через которую был пропущен ток азота, не содержащего кислорода. При кипячении начинают пропускать H_2S и одновременно осаждают $Mn(OH)_2$ действием незначительного избытка концентрированного раствора аммиака. Первоначально белый осадок окрашивается при дальнейшем пропускании H_2S постепенно в слаборозовый цвет и, наконец, становится мясо-красным, между тем как на поверхности выделяется оранжево-желтый сульфид, приобретающий позднее киноварно-красный цвет. Отстоявшийся осадок промывают два раза методом декантации сероводородной водой и кипятят в течение 2 суток с 10%-ным раствором NH_3 при пропускании H_2S. Наконец, его промывают несколько раз методом декантации сероводородной водой, отфильтровывают по возможности без доступа воздуха, промывают при пропускании азота спиртом и эфиром и высушивают при 80° в вакууме, достигаемом действием масляного насоса. Захваченную иногда серу удаляют путем экстрагирования ее кипящим CS_2 в атмосфере азота.

Кристаллизуется по типу *B*4 (тип вюрцита).

Переход обеих метастабильных красных модификаций MnS в стабильную зеленую модификацию протекает в сухом состоянии при 200° с заметной скоростью, еще скорее—при 300°. Красные модификации отличаются от α-модификации также и по их магнитным свойствам.

Литература. Schnaase H., Z. phys. Chem., (B) **20**, 89 (1933); Mehmed F., Haraldsen H., Z. anorg. Chem., **235**, 194 (1938).

СЕРНОКИСЛЫЙ ОКИСНЫЙ МАРГАНЕЦ [СУЛЬФАТ МАРГАНЦА (III)]

$Mn_2(SO_4)_3$

$$\underset{316,06}{2KMnO_4} + \underset{392,36}{4H_2SO_4} = \underset{398,07}{Mn_2(SO_4)_3} + \underset{174,27}{K_2SO_4} + \underset{72,08}{4H_2O} + 2O_2$$

Для получения кристаллического $Mn_2(SO_4)_3$, по Доманжу, смешивают в фарфоровой чашке емкостью 500 *мл* 20 *г* истертого в порошок $KMnO_4$ с 100 *мл* H_2SO_4 (*D* 1,84) и осторожно нагревают в течение 10 мин. при сильном перемешивании до 60°. При этом выделяются пары взрывчатого Mn_2O_7. Затем при дальнейшем очень сильном перемешивании температуру при точном ее контроле при помощи термометра повышают до 70° и самое большее до 75°. При этом обильно выделяется кислород, жидкость мутнеет и окрашивается в коричневый цвет, а температура может повыситься самопроизвольно, так что могут произойти взрывы. Однако приблизительно через 15 мин. после того, как главная реакция уже закончится, взрыва не происходит. После этого смесь при дальнейшем перемешивании нагревают в течение 10 мин. до 140° и, наконец, в течение 15 мин. до 200°. После медленного охлаждения осадок два раза промывают по методу декантации серной кислотой (*D* 1,84) для удаления K_2SO_4, собирают продукт реакции на стеклянном фильтре и переносят его на 3—4 суток на глиняной тарелке в эксикатор с P_2O_5. Полное удаление H_2SO_4 достигается путем нагревания продукта реакции с присоединенным приемником, охлаждаемым до —80°, в течение приблизительно 3 час. в высоком вакууме до 200°. Разложение соли начинается только при 300°.

Свойства. В высшей степени гигроскопичная, состоящая из темнозеленых иголочек соль, растворяется в серной кислоте, концентрация которой превышает 75,25 вес. %., без изменения; из более сильно разбавленной, лучше всего из 70%-ной серной кислоты выкристаллизовывается коричневая соль состава $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ [A. Ubbelohde, J. Chem. Soc. (London), 1935 1605]. Серная кислота менее 52%-ной концентрации вызывает гидролиз.

Литература. Domange L., Bull. soc. chim. France (5) 4, 594 (1937).

СУЛЬФАТ ЦЕЗИЯ-МАРГАНЦА (III)

$CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

$$\underset{36,19}{Cs_2SO_4} + \underset{53,62}{2Mn(C_2H_3O_2)_3 \cdot 2H_2O} + \underset{29,43}{3H_2SO_4} + \underset{119,24}{20H_2O} = \underset{36,03}{2CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O} + 6CH_3CO_2H$$

(Числа уменьшены в 10 раз)

По Христенсену, в серной кислоте (1 : 3) растворяют при комнатной температуре 5,3 *г* (0,01 моля) $Mn(C_2H_3O_2)_3 \cdot 2H_2O$, добавляют при помешивании раствор 3,6 *г* (0,01 моля) Cs_2SO_4 в 10 *мл* такой же серной кислоты, охлаждают смесь для ускорения выделения кристаллов сначала до —25° и затем в течение продолжительного времени дают раствору постоять при —5°. Кристаллы квасцов отсасывают и сохраняют в хорошо закрытой банке.

Синоним. Цезиево-марганцовые квасцы.

Свойства. Кораллово-красный порошок; плавится при температуре около 40° в кристаллизационной воде, однако уже выше комнатной температуры начинает окрашиваться в коричневато-черный цвет. При добавлении воды выделяется гидратированная Mn_2O_3. Соответствующие рубидиевые квасцы плавятся уже при комнатной температуре.

Литература. Christensen O. T., Z. anorg. Chem., **27**, 329 (1901); Bommer H., ibid., **246**, 281 (1941).

СУЛЬФАТ МАРГАНЦА (IV)

$Mn(SO_4)_2$

$$\underset{66,92}{3MnSO_4 \cdot 4H_2O} + \underset{31,61}{2KMnO_4} + \underset{78,47}{8H_2SO_4} = \underset{123,54}{5Mn(SO_4)_2} + \underset{17,42}{K_2SO_4} + 20H_2O$$

(Числа уменьшены в 10 раз)

Согласно патенту BASF, это соединение получают, перемешивая 66,9 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ с 200 *мл* 55%-ной H_2SO_4 при 50—60°, добавляя после этого сначала быстро, а затем медленно 31,6 *г* мелкоистертого $KMnO_4$. Из глубоко черной жидкости выделяется при охлаждении $Mn(SO_4)_2$ в виде черного порошка, который после отсасывания раскладывают на глиняных пластинках и высушивают над концентрированной H_2SO_4.

Свойства. Мол. вес 247,1. Соединение растворяется на холоду в 40—70%-ной H_2SO_4 с образованием раствора темнокоричневого цвета; при разбавлении раствора происходит гидролиз. В эксикаторе препарат при комнатной температуре устойчив в течение приблизительно 24 час.

Литература. Герм. пат. 163813 Kl. 12n, Gr. 3 (BASF); Z. Elektrochem., **11**, 853 (1905).

НИТРИД МАРГАНЦА

Mn_4N

При получении нитрида исходят из высокореакционноспособного возогнанного марганца. В установке, допускающей контроль за поглощением азота, нагревают металл в атмосфере азота, совершенно очищенного от примеси кислорода, при давлении около 100 *мм* рт. ст. и 690° до тех пор, пока не установится постоянное конечное давление. Реакция продолжается 12—24 час.

Полученный таким образом препарат, довольно точно соответствующий по составу формуле Mn_4N (6,0% азота; ε-фаза по Хэггу), обладает сильно выраженными ферромагнитными свойствами. Область однородности фазы ниже 400° находится в границах 6,0—6,5% азота.

Литература. Schenck R., Kortengräber A., Z. anorg. Chem., 210, 273 (1933); Hägg G., Z. phys. Chem., B. 4, 346 (1929); Bates L. F., Gibbs R. E., Reddi Pantulu D. V., Proc. Phys. Soc., 48, 665 (1936); Nowotny H., Z. Elektrochem., 49, 254 (1943); относительно Mn_4P, Mn_2P см. Biltz W., Wiechmann F., Z. anorg. Chem., 234, 117 (1937).

АЦЕТАТ МАРГАНЦА (III)

$Mn(C_2H_3O_2)_3 \cdot 2H_2O$, $Mn(C_2H_3O_2)_3$

$Mn(C_5H_3O_2)_3 \cdot 2HO$

$$\underset{98,04}{4Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O} + \underset{15,80}{KMnO_4} + \underset{48,04}{8CH_3CO_2H} = \underset{134,05}{5Mn(C_2H_3O_2)_3 \cdot 2H_2O} + \underset{9,81}{CH_3CO_2K} + \underset{18,02}{10H_2O}$$

(Числа уменьшены в 10 раз)

Эта соль может быть получена, по Христенсену, следующим путем. 19,6 *г* (80 *м*-молей) истертого в порошок $Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ всыпают в 200 *мл* ледяной уксусной кислоты при кипячении и перемешивают до полного растворения. Затем небольшими порциями добавляют 3,1 *г* (20 *м-молей*) истертого в порошок $KMnO_4$ и нагревают смесь при непрерывном перемешивании еще в течение короткого времени. К темнокоричневому раствору добавляют после охлаждения 3 *мл* воды, перемешивают смесь и дают ей постоять до следующего дня. В том случае, если выделится лишь незначительное количество соли, добавляют еще 3 *мл* воды и смесь перемешивают, причем частое поцарапывание стенок сосуда стеклянной палочкой способствует образованию зародышей кристаллизации. Как правило, в этом случае через час наступает обильная кристаллизация. В случае необходимости смеси дают постоять при частом помешивании еще в течение нескольких суток до тех пор, пока маточный раствор не сделается почти бесцветным. Соль затем отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной уксусной кислоты и перекристаллизовывают. Для этого 30 *г* соли растворяют в 200 *мл* ледяной уксусной кислоты при нагревании, фильтруют и затем поступают, как было указано выше. Наконец, соль высушивают над CaO.

Свойства. Бурые кристаллы цвета корицы с шелковым блеском; при действии холодной воды тотчас же подвергаются гидролитическому разложению.

В действительности это соединение, по всей вероятности, представляет собой трехъядерную комплексную соль следующего строения

$$[Mn_3(C_2H_3O_2)_6(H_2O)_2](C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O.$$

Литература. Christensen O. T., Z. anorg. Chem., 27, 325 (1901); Weinland R. F., Fischer G., ibid., 120, 161 (1921).

$Mn(C_2H_3O_2)_3$

$$\underset{57,41}{2Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} + \underset{153,12}{15(CH_3CO)_2O} = \underset{46,41}{2Mn(CH_3CO_2)_3} + 4NO_2 + {}^1/_2O_2 + \underset{144,12}{24CH_3CO_2H}$$

(Числа уменьшены в 10 раз)

По Кретьену и Варга, эту соль получают из $Mn(NO_3)_2$ и уксусного ангидрида. Смесь из 20 *г* $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 80 *г* уксусного ангидрида слабо нагревают при встряхивании до тех пор, пока не начнется энергичная сильно экзотермическая реакция, при которой выделяются обильные количества газов. После окончания реакции при охлаждении однородной маслянистой жидкости выделяется безводный ацетат в виде коричневого кристаллического порошка. Его отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают сначала уксусным ангидридом, затем небольшим количеством эфира до исчезновения запаха уксуса и сохраняют в закрывающемся сосуде без доступа влаги. Выход из расчета на марганец достигает 85%.

Литература. Chrétien A., Varga G., Bull. soc. chim. France, (5) **3**, 2387 (1936).

ТРИОКСАЛАТОМАНГАНАТ (III) КАЛИЯ

$K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

$$\underset{158,03}{KMnO_4} + \underset{630,40}{5H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} + \underset{138,21}{K_2CO_3} = \underset{490,35}{K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O} + 12H_2O + 5CO_2$$

Картледж и Эрикс описывают получение очень светочувствительного соединения, не со-

держащего трехвалентного железа, из чистого («для анализа») $KMnO_4$ по приведенному выше уравнению. Раствор 31,5 *г* (0,25 моля) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ нагревают с 200 *мл* воды в стакане емкостью 500 *мл* до 70—75°, всыпают в стакан небольшими порциями при помешивании 6,32 *г* (0,04 моля) истертого в порошок $KMnO_4$ и после обесцвечивания раствора добавляют небольшими порциями 6,9 *г* (0,05 моля) K_2CO_3. После этого смесь охлаждают при частом перемешивании до 4—5° и смешивают с 150 *мл* воды, охлажденной до 0—1°.

Все дальнейшие операции следует по возможности проводить в полной темноте. Соль окисляют до образования соединения трехвалентного марганца путем постепенного прибавления 1,58 *г* (0,01 моля) истертого в порошок $KMnO_4$ и перемешивают смесь еще в течение приблизительно 10 мин. при 0—2°. Интенсивно окрашенный вишнево-красный раствор отсасывают после этого через предварительно охлажденный до 0° стеклянный фильтр, собирают в охлажденный стакан и обрабатывают половинным объемом охлажденного льдом спирта, после чего ставят для кристаллизации на 2 часа в охлаждающую смесь из льда с поваренной солью.

Выделившееся соединение собирают на предварительно охлажденном стеклянном фильтре, четыре раза промывают по 25 *мл* 50%-ного (по объему) спирта, затем 95%-ным спиртом, абсолютным спиртом и, наконец, три раза — эфиром.

Всеми промывными жидкостями пользуются лишь после их охлаждения льдом. После отсасывания остаются темнокрасно-фиолетовые кристаллы, которые расстилают на несколько часов слоем на воздухе при комнатной температуре до тех пор, пока они не станут совершенно сухими, и, наконец, помещают их в банки коричневого стекла. Выход около 50%.

Свойства. Очень чистые препараты; без доступа света при температуре 20° устойчивы в течение продолжительного времени, а при —6° устойчивы в течение почти безграничного времени. Концентрированные растворы соли, легко растворимой в воде, окрашены в глубоко красно-фиолетовый цвет; очень сильно разбавленные или подкисленные растворы окрашены в желтовато-коричневый цвет. Изменение окраски является результатом смещения равновесия.

$$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-} + 2H_2O \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{1-} + C_2O_4^{2-}$$

установление которого наступает мгновенно. Соль следует отнести к нормальным комплексам.

Литература. Cartledge G. H., Ericks W. P., J. Am. Chem. Soc., 58, 2061 (1936).

ДИОКСАЛАТОДИГИДРОКСОМАНГАНАТ (IV) КАЛИЯ

$K_2[Mn(C_2O_4)_2(OH)_2] \cdot 2H_2O$

$$\underset{158,03}{KMnO_4} + 3\underset{378,24}{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} + {}^1/_2\underset{92,12}{K_2C_2O_4 \cdot H_2O} = \underset{379,23}{K_2[Mn(C_2O_4)_2(OH)_2] \cdot 2H_2O} + 3CO_2 + 6{}^1/_2H_2O$$

Для получения открытого Картледжем и Эриксом соединения поступают таким же образом, как и при получении $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$. 17,64 *г* (0,14 моля) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 250 *мл* воды, охлаждают раствор до 0° и добавляют к нему при помешивании 6,32 *г* (0,04 моля) истертого в порошок $KMnO_4$ и 4,78 *г* (0,026 моля) $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Смесь сильно перемешивают приблизительно в течение 20 мин., причем температура должна медленно повышаться приблизительно до 7°. Как только при этой температуре станет заметным довольно сильное выделение двуокиси углерода, темнозеленый раствор быстро охлаждают при взбалтывании в эффективной охлаждающей смеси до 0° и быстро отсасывают ее через воронку Бюхнера с бумажным фильтром. Фильтрат тотчас же ставят в охлаждающую смесь и при 0° к нему добавляют небольшими порциями 100 *мл* спирта. При этом в течение короткого времени выделяется комплексная соль в виде очень мелкого кристаллического порошка. Ее быстро отфильтровывают, промывают охлажденным до 0° 50%-ным спиртом, 95%-ным спиртом, абсолютным спиртом и эфиром и сохраняют при 0°.

Соль можно перекристаллизовать при 0°. Для этого порошок растворяют в 25-кратном количестве холодной 0,1 *M* щавелевой кислоты, быстро фильтруют при 0°, обрабатывают раствор ${}^1/_6$ объема охлажденного до 0° 95%-ного спирта и ставят для кристаллизации в охлаждающую смесь. Получение соли целесообразно проводить в холодном помещении; в противном случае необходимо предпринимать меры для охлаждения, что связано с затруднениями.

Свойства. Получающаяся зеленая кристаллическая соль неоднородна; она состоит из зеленых и оранжевых палочек, которые, вероятно, соответствуют *цис-* и *транс-*форме. Кристаллы быстро разлагаются при комнатной температуре, в особенности на свету; при —6° и в темноте они устойчивы в продолжение нескольких недель. Цвет раствора соли сначала темнозеленый, однако быстро становится коричневым, и сам раствор мутнеет; раствор, приготовленный при 0°, содержащий некоторое количество щавелевой кислоты, остается в течение некоторого времени прозрачным.

Литература. Cartledge G. H., Ericks W. P., J. Am. Chem. Soc., 58, 2061 (1936).

ГЕКСАЦИАНОМАНГАНАТ (I) КАЛИЯ
$K_5Mn(CN)_6$

$$\underset{90,91}{3Na_4Mn(CN)_6} + \underset{2,70}{Al} + \underset{16,00}{4NaOH} = \underset{97,81}{3Na_5Mn(CN)_6} + NaAl(OH)_4$$

$$\underset{97,81}{3Na_5Mn(CN)_6} + 15K^+ = \underset{121,97}{3K_5Mn(CN)_6} + 15Na^+$$

(Числа уменьшены в 10 раз)

Согласно Маншо и Галлю, для получения этой соли лучше всего исходить из $Na_4Mn(CN)_6 \cdot xH_2O$ (см. ниже). 10 *г* этой соли растворяют в конической колбе в 150 *мл* 2%-ного раствора NaOH, причем воздух вытесняют пропусканием водорода. Затем довольно быстро добавляют в продолжение 2 мин. небольшими порциями около 8 *г* зернистого алюминия. При этом не должен выделяться труднорастворимый $Na_2Mn[Mn(CN)_6]$. Приблизительно через 5 мин. жидкость окрашивается в интенсивный бурожелтый цвет; ее быстро отсасывают через фильтр из иенского стекла № 4 и вливают фильтрат в 150 *мл* раствора, содержащего 15 *г* KOH и 30 *г* KCN и насыщенного по отношению к KCl. При этом выделяется соединение $K_5Mn(CN)_6$ в виде белого кристаллического труднорастворимого в воде порошка, между тем как могущая содержаться соль двухвалентного марганца остается в растворе. Соль быстро отфильтровывают на фильтре из иенского стекла и основательно промывают сначала 200 *мл* 10%-ного раствора KOH, затем 100 *мл* 20%-ного раствора KCN и, наконец, приблизительно 700 *мл* кипяченой, холодной как лед воды до тех пор, пока фильтрат не будет стекать совершенно бесцветным.

Свойства. Полученная соль калия медленно окисляется на влажном воздухе с окрашиванием в коричневый цвет. Раствор натриевой соли быстро обесцвечивается на воздухе. При кипячении раствора выделяется водород, однако и при комнатной температуре наблюдается медленное выделение водорода.

Литература. Manchot W., Gall H., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 1135 (1928); относительно белой очень трудно растворимой двойной соли состава $K_2Mn(CN_3) \cdot K_4Mn(CN)_6$. см. Treadwell W. D., Gübeli O., Huber D., Helv. chim. Acta, **24**, 152 (1941); Grube G., Brause W., Ber. dtsch. Ges., **60**, 2273 (1927).

ГЕКСАЦИАНОМАНГАНАТ (II) КАЛИЯ
$K_4Mn(CN)_6 \cdot 3H_2O$

$$\underset{114,94}{MnCO_3} + \underset{390,72}{6KCN} + \underset{54,06}{3H_2O} = \underset{421,51}{K_4Mn(CN)_6 \cdot 3H_2O} + \underset{138,21}{K_2CO_3}$$

В колбу, из которой воздух вытеснен азотом, помещают кашеобразную смесь, содержащую 20 *г* свежеосажденного $MnCO_3$ (см. описание получения следующего препарата). Эту смесь нагревают на водяной бане до 70—80°, медленно приливают к ней по каплям раствор 80 *г* KCN в 100 *мл* воды и поддерживают эту температуру при соответствующем взбалтывании в течение еще $^1/_2$ часа. Небольшие остатки нерастворившегося $MnCO_3$ удаляют путем быстрого фильтрования горячего раствора, по возможности без доступа воздуха. Выделившиеся при охлаждении желтого раствора синефиолетовые кристаллы отсасывают, промывают спиртом и высушивают в токе азота при комнатной температуре.

Другие методы получения. Это соединение может быть легко получено также и из $Mn(C_2H_3O_2)_2$ и KCN. Натриевое соединение $Na_4Mn(CN)_6$ может быть получено совершенно таким же путем. Оно легче растворимо, чем калиевая соль.

Синоним. Цианид калия-марганца (II).

Свойства. Растворяется без изменения только в растворах более концентрированных по отношению к KCN, чем 1,5 н. При меньшей концентрации цианидного иона выделяется зеленоватый $K_2Mn[Mn(CN)_6]$. Кристаллы выветриваются на воздухе с частичным окислением.

Литература. Grube G., Brause W., Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 2273 (1927); Meyer J., Z. anorg. Chem., **81**, 390 (1913); Straus P., ibid., **9**, **6** (1895).

ГЕКСАЦИАНОМАНГАНАТ (III) КАЛИЯ
$K_3Mn(CN)_6$

$$\underset{169,02}{MnSO_4 \cdot H_2O} + \underset{168,04}{2NaHCO_3} = \underset{114,94}{MnCO_3} + Na_2SO_4 + CO_2 + 2H_2O$$

$$\underset{229,88}{2MnCO_3} + \underset{781,44}{12KCN} + \underset{34,02}{H_2O_2} = \underset{656,70}{2K_3Mn(CN)_6} + \underset{276,42}{2K_2CO_3} + \underset{112,22}{2KOH}$$

Сначала получают свежеосажденный $MnCO_3$, медленно прибавляя при помешивании раствор 50 *г* $MnSO_4 \cdot H_2O$ в 120 *мл* воды к раствору 75 *г* $NaHCO_3$ в 950 *мл* при 20° (осторожно, выделение пены!). Продукт реакции отфильтровывают на нуче, промывают значительным количеством воды и еще во влажном состоянии сильно перетирают с раствором 135 *г* KCN в 270 *мл* воды. При этом образуется раствор темносинего $K_4Mn(CN)_6$. После этого жидкость охлаждают приблизительно до 15°, медленно добавляют при помешивании 150 *мл* 3%-ной H_2O_2 и выжидают в течение нескольких минут,

пока окраска не перейдет в глубокую темно-коричневую. При достаточном охлаждении более или менее значительного выделения кислорода не происходит.

Раствор тотчас же отсасывают через заранее подготовленный нуч для удаления незначительного количества MnO_2 и других примесей и оставляют на ночь охладиться для кристаллизации в шкафу со льдом. Отделившиеся кристаллы, количество которых составляет 60—70 *г* соответственно выходу 63—74%, сравнительно с вычисленным на $MnSO_4$, отсасывают, промывают спиртом и высушивают в эксикаторе. Дополнительное количество соли может быть получено из маточного раствора при осторожном перекрывании раствора приблизительно равным слоем спирта и многодневном стоянии смеси.

При необходимости перекристаллизации соли ее обливают 8—10-кратным количеством 10%-ного раствора KCN, нагревают в течение короткого времени при помешивании на водяной бане до 45°, затем тотчас же отсасывают, охлаждают льдом и покрывают, как было указано выше, слоем спирта.

Синоним. Цианид калия-марганца (III).

Свойства. Устойчивые на воздухе, темнокрасно-бурые иглы; водой разлагаются с выделением гидратированной Mn_2O_3.

Литература. Методика в соответствии с опытами Э. Броткорба не опубликована; G r u b e G., B r a u s e W., Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 2273 (1927); M e y e r J., Z. anorg. Chem., **81**, 390 (1913).

РАЗДЕЛ 26

РЕНИЙ

О. ГЛЕМЗЕР

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ РЕНИЙ

Металлический рений получают при восстановлении NH_4ReO_4 или $KReO_4$ водородом.

I. Растертый в мелкий порошок NH_4ReO_4 нагревают с самым чистым водородом при медленно повышаемой температуре в течение 3 час. до 200—250°. Затем температуру повышают до 500° и доводят восстановление в течение 6 час. до конца при 1050°. Лодочка и трубка сделаны из фарфора.

При слишком быстром нагревании часть препарата испаряется в форме окисла и осаждается на более холодных частях трубки в виде зеркала.

II. $KReO_4$ восстанавливают в серебряной лодочке самым чистым водородом при 500°. Продукт реакции экстрагируют водой, к которой прибавлено небольшое количество соляной кислоты, высушивают и еще дополнительно восстанавливают водородом в фарфоровой лодочке при 1000°.

Свойства. Ат. вес 186,31. Серый металлический порошок; в компактном состоянии обладает блеском, подобным блеску платины. Быстро растворяется в азотной кислоте; в серной кислоте растворяется медленно.

Т. пл. 3170°. *D* 20,35. Твердость 250 (по **Бринелю**). Кристаллизуется по типу *A*3.

Литература. I. Biltz W., Lehrer G. A., Nachr. Ges. Wiss. Gött., **1931**, 193. II. Biltz W., Z. Elektrochem., **37**, 498 (1931); частное сообщение Geilmann W.

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ РЕНИЙ [ХЛОРИД РЕНИЯ (III)]

$ReCl_3$

$$Re + {}^3/_2Cl_2 = ReCl_3$$
186,31 *33,0 л* 292,68

В тугоплавкую стеклянную трубку, к которой припаян семишариковый холодильник, выдутый из тугоплавкого стекла, вносят рений; воздух вытесняют азотом, не содержащим кислорода, и после этого нагревают рений в токе хлора. В первом шарике улавливают сырой возогнанный продукт; его перегоняют в токе азота, не содержащего кислорода и воды, во второй шарик, причем более труднолетучий $ReCl_3$ остается в первом шарике. Такую же возгонку повторяют и в последующих шариках; возогнанный $ReCl_3$ из всех шариков соединяют вместе и снова возгоняют в вакууме при 500—550° и при давлении в 2—3 *мм* рт. ст.

Анализ. Окисление смесью $NaOH + H_2O_2$ до ReO_4^-; осаждение ReO_4^- в виде гидроперрениата нитрона.

Свойства. Темнофиолетовые кристаллы. При нормальных условиях он имеет бимолекулярную формулу $Re_2Cl_6 \cdot ReCl_3$. На влажном воздухе в течение 2—3 часов переходит в $ReCl_3 \cdot 2H_2O$; кристаллизационная вода легко поглощается в вакууме при 100° и при действии P_2O_5. В воде растворим с образованием раствора темнокрасного цвета. Раствор через несколько часов мутнеет в результате гидролиза; при этом выделяется черный $Re_2O_3 \cdot x\ H_2O$. При кипячении происходит полный гидролиз. В ледяной уксусной кислоте и диоксане растворим с образованием растворов красно-фиолетового цвета; кроме того, растворим в спирте и в жидком аммиаке, мало растворим в эфире. Раствор $AgNO_3$ образует осадок лишь после продолжительного нагревания с азотной кислотой. С RbCl, CsCl и органическими основаниями образует хорошо кристаллизующиеся соединения.

Кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. Geilmann W., Wrigge F. W., Biltz W., Nachr. Ges. Wiss. Gött., **1932**, 582; Geilmann W., частное сообщение.

ПЯТИХЛОРИСТЫЙ РЕНИЙ [ХЛОРИД РЕНИЯ (V)]

$ReCl_5$

$$Re + {}^5/_2Cl_2 = ReCl_5$$
186,31 *55,0 л* 363,60

В прибор из тугоплавкого стекла, изображенный на рис. 283, помещена лодочка с металлическим рением. Через прибор пропускают ток азота, не содержащего кислорода, до полного вытеснения воздуха и затем хлорируют металл при 500° действием хлора. При этом образуются черно-коричневые пары, оседаю-

щие в части *6* в виде черной массы. В сужении *1* трубку отпаивают, присоединяют трубку *5* к высоковакуумной установке, эвакуируют прибор, нагревают его до 20—50° и конденсируют в части *9* и в U-образной трубке *10* незначительные фракции очень летучего $ReOCl_4$ (т. кип. 223°). Затем главную часть $ReCl_5$ при температуре 150—250° перегоняют в часть

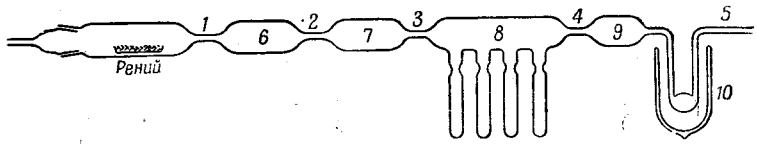


Рис. 283. Получение пятихлористого рения.
1—4—сужения; *5*—трубка, соединяющаяся с высоковакуумной установкой; *6—9*—части прибора; *10*—U-образная трубка.

трубки *7*, отпаивают трубку в сужении *2* и возгоняют вещество при 200° из части *7* в часть *8*, причем в части *7* остается лишь небольшой остаток. В заключение отпаивают трубку в сужениях *3* и *4* и распределяют путем встряхивания препарат между отдельными припаянными трубочками в части прибора *8*, которые после этого отпаивают.

Свойства. Темнокоричнево-черный порошок. Пары окрашены в темнокоричневый цвет. Чувствителен к действию воздуха. При возгонке при атмосферном давлении происходит разложение. Подвергается гидролизу при добавлении воды с образованием различных продуктов. В соляной кислоте растворим с зеленой окраской и с отщеплением хлора.

Литература. Geilmann W., Wrigge F. W., Biltz W., Angew. Chem., **46**, 223 (1933); Z. anorg. Chem., **214**, 244 (1933).

ХЛОРИД КАЛИЯ-РЕНИЯ (IV)

K_2ReCl_6

$$Re + 2Cl_2 + 2KCl = K_2ReCl_6$$
186,31 *44,0 л* 149,12 477,25

Металлический измельченный в тонкий порошок рений тщательно растирают с KCl (в двойном молярном соотношении + 10% избытка). Затем смесь нагревают в фарфоровой лодочке сначала в токе азота, а после этого в медленном токе хлора приблизительно до 300°. Тотчас же образуется K_2ReCl_6. Хлориды рения не поддаются перегонке. После охлаждения в токе азота продукт растворяют и перекристаллизовывают в небольшом количестве горячей приблизительно 5%-ной соляной кислоты. Остаток получают при значительном упаривании и кристаллизации после охлаждения.

Другой метод получения. Тот же препарат можно получить из $KReO_4$, KJ и соляной кислоты. Однако этот метод очень трудоемок и лишь с трудом приводит к получению чистых препаратов [H. Schmidt, Z. anorg. Chem., **212**, 188 (1933)].

Свойства. Желто-зеленый кристаллический порошок или зеленые кристаллы правильной системы. Плавится с разложением. При действии концентрированной H_2SO_4 отщепляет при умеренной температуре HCl. Довольно хорошо растворим в воде; растворим в 12%-ной HCl (*г/л*): 0° 21,88; 18°—30,28; в 37%-ной соляной кислоте: 0° 3,3; 18° 3,72/*л*. D_4^{15} 3,34. Кристаллизуется по типу $J1_1$.

Литература. Частное сообщение Geilmann W.

ТЕТРАХЛОРОКИСЬ РЕНИЯ [ОКСИХЛОРИД РЕНИЯ (VI)]

$ReOCl_4$

$ReOCl_4$ образуется при действии Re_2O_7 на $ReCl_5$.

В приборе, описанном для получения ReO_3Cl, хлорируют рений при 500° в токе хлора, причем образуется $ReCl_5$. После охлаждения хлор вытесняют кислородом и нагревают части трубки, в которых отложились коричнево-черные кристаллы $ReCl_5$, слабым пламенем до 50—70°. Кристаллы плавятся, часто со вспышками, и образуют коричневую жидкость, которую перегоняют в токе азота в сильно охлажденный U-образный приемник. Избыток хлора испаряют, наполняют установку кислородом и доводят жидкость до легкого кипения. Затем жидкость нагревают в токе азота приблизительно в течение 1 часа до 200° для полного удаления ReO_3Cl, после чего отгоняют приблизительно $^1/_3$ оставшейся жидкости, присоединяют новый приемник и почти полностью перегоняют остаток.

Свойства. Мол. вес 344,14. Лучистые иглы, в тонком слое темнооранжевого, в толстом слое бурокрасного цвета. Т. пл. 29,3°, т. кип. 223° с незначительным разложением. Разлагается при 300°. При нагревании $ReOCl_4$ в токе кислорода тотчас же образуется ReO_3Cl. При взаимодействии с водой происходит гидролиз с образованием гидроокиси рения (IV) и $HReO_4$.

Литература. Brukl A., Ziegler K., Ber. dtsch. chem. Ges., **65**, 916 (1932).

ТРИОКСИХЛОРИД РЕНИЯ (VII)

ReO_3Cl

ReO_3Cl образуется при взаимодействии $ReCl_5$ с избытком Re_2O_7.

В тугоплавкую стеклянную трубку помещают две лодочки: одну с 5 и другую с 2 частями рения, так чтобы при нагревании одной лодочки другая не нагревалась. К трубке присоединены при помощи пришлифованных соединений U-образная трубка и два конденсационных сосуда (охлаждение производится смесью спирта с сухим льдом до —65°). После вытеснения из прибора воздуха кислородом переднюю лодочку с 5 частями рения нагревают в медленном токе кислорода до такой температуры, чтобы образовавшийся Re_2O_7 осаждался в трубке для сожжения; при этом U-образную трубку необходимо охладить до весьма низкой температуры. После этого кислород вытесняют хлором, нагревают в токе хлора вторую лодочку и образовавшиеся продукты реакции, состоящие из хлоридов рения, конденсируют вместе с Re_2O_7 в U-образной трубке. Примешанный к конденсату хлор можно отогнать, после чего выше 100° отгоняют в качестве первой фракции ReO_3Cl, обычно окрашенный в слабоголубой или слабозеленый цвет. После повторного фракционирования в токе азота продукт делается бесцветным.

Свойства. Мол. вес 269,77. Бесцветная, сильно светопреломляющая жидкость. Т. пл. 4,5°; т. кип. 131° (испр.); при гидролизе образуется $HReO_4$ и HCl.

Литература. Brukl A., Ziegler K., Ber. dtsch. chem. Ges., **65**, 916 (1932).

ДВУОКИСЬ РЕНИЯ [ОКИСЬ РЕНИЯ (IV)]

ReO_2

$$2Re_2O_7 + 3Re = 7ReO_2$$
$$96{,}92 \quad 55{,}89 \quad 152{,}82$$

(Числа уменьшены в 10 раз)

В эвакуированной заплавленной толстостенной кварцевой трубочке нагревают в стехиометрической пропорции смесь рения и Re_2O_7 в течение 1 дня до 300° и затем еще в течение 1 дня до 600—650°.

Другой метод получения. ReO_2 можно также получить путем гидролиза K_2ReCl_6. Выход плохой; при получении по этому методу образуется содержащее воду соединение, загрязненное примесью иона калия (W. Biltz. loc. cit.).

Свойства. Мол. вес 218,31. Серо-черный порошок; распадается в высоком вакууме при 1000° с выделением рения и Re_2O_7. Легко окисляется кислородом. В слабых кислотах нерастворима, однако растворима в концентрированных галоидоводородных кислотах. H_2O_2 и HNO_3 переводят ReO_2 в $HReO_4$. D_4^{25} 11,4. Теплота образования—70 *ккал*.

Литература. Biltz W., Z. anorg. Chem., **214**, 227 (1933).

ТРЕХОКИСЬ РЕНИЯ [ОКИСЬ РЕНИЯ (VI)]

ReO_3

I. ReO_3 получают при взаимодействии ReO_2 с избытком Re_2O_7.

В эвакуированной заплавленной кварцевой трубочке нагревают смесь из 10 *г* Re_2O_7 и 5 *г* ReO_2 в течение 7 суток до 300°. Не вступившую в реакцию семиокись Re_2O_7 удаляют путем ее возгонки, продукт реакции тонко растирают и к нему снова добавляют избыток Re_2O_7. После повторного трехсуточного нагревания до 300° избыток Re_2O_7 снова удаляют путем возгонки.

II. Re_2O_7 взаимодействует с диоксаном с образованием комплексного соединения, которое при 125—145° распадается на ReO_3 и летучие продукты.

В реакционную колбу помещают без доступа влаги 1 *г* Re_2O_7 и быстро добавляют 4 *мл* диоксана, перегнанного над металлическим натрием. Затем смесь слабо нагревают на водяной бане до тех пор, пока не образуется прозрачный бесцветный раствор. Следует избегать местного перегревания, так как оно приводит к образованию окрашенных растворов и нечистых продуктов. После этого колбу с раствором ставят в ледяную баню до затвердевания жидкости. Затем затвердевшую массу доводят снова до комнатной температуры; при этом выкристаллизовывается комплекс Re_2O_7 с диоксаном в виде плотного жемчужно-серого осадка, в то время как избыток диоксана плавится. После повторения этой операции стоящий над осадком жидкий диоксан сливают путем декантации и образовавшееся соединение высушивают при комнатной температуре над концентрированной H_2SO_4 в вакуум-эксикаторе. Сухой комплекс быстро переносят в тигель, который осторожно нагревают на горячей плитке (125—145°). Сначала вещество плавится с образованием бесцветной или голубовато-зеленой жидкости, которая затем разлагается на красную ReO_3 и на летучие продукты, не содержащие рения. Образовавшаяся ReO_3 чиста. Выход около 95%.

Свойства. Мол. вес 234,31. Красный порошок. При восстановлении Re_2O_7 можно получить ReO_3, окрашенную также в глубокий синий или сине-фиолетовый цвет («рениевая синь»). Причина неодинаковой окраски заключается в неодинаковой степени измельчения. ReO_3

распадается в высоком вакууме при 400° на Re_2O_7 и ReO_2. Горячая соляная кислота не действует на нее; при действии концентрированной азотной кислоты образуется $HReO_4$; теплый раствор едкого натра обусловливает реакцию диспропорционирования с образованием ReO_2 и $NaReO_4$. При действии едкого натра в смеси с H_2O_2 тотчас образуется $NaReO_4$. D_4^{25} 6,9. Кристаллизуется по типу $D0_9$. Теплота образования—82,5 *ккал*.

Литература. I. Biltz W., Z. anorg. Chem., **214**, 225 (1933).
II. Nechamkin H., Hiskey C. F., Audrieth L. F., Inorganic Syntheses, New York—Toronto—London, 1950, p. 186; Nechamkin H., Kurtz A. N., Hiskey C. F., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2828 (1951).

СЕМИОКИСЬ РЕНИЯ [РЕНИЕВЫЙ АНГИДРИД, ОКИСЬ РЕНИЯ (VII)]

Re_2O_7

$$2Re + {}^7/_2O_2 = Re_2O_7$$
372,62 *78,4 л* 484,62

Получение Re_2O_7 осуществляют в трубке для сожжения, к концу которой припаяна U-образная трубка; позади U-образной трубки присоединен сосуд для конденсации. Прибор с обоих концов защищен от проникновения влаги хлоркальциевыми трубками и сосудами с H_2SO_4. Рений, находящийся в фарфоровой лодочке, нагревают сначала в токе азота до 400—500°. Затем трубке дают охладиться, пропускают сухой кислород (1 *мл* в секунду) и одновременно нагревают переднюю часть трубки до 150°. В передней части трубки и в охлаждающей трубке выделяются (без образования облака) кристаллы Re_2O_7. В лодочке, в том случае если рений не был совершенно очищен от присутствия щелочей, остается немного $KReO_4$. Целесообразно еще подвергнуть Re_2O_7 возгонке в токе кислорода.

Re_2O_7 применяется для получения $HReO_4$ и низших окислов, а также для получения самого чистого рения путем восстановления водородом.

Свойства. Светложелтый кристаллический порошок. Т. пл. 301,5°, т. кип. 362,4°. Очень гигроскопичное вещество. Легко растворяется в воде с образованием $HReO_4$; легко растворимо в спирте, плохо растворимо в эфире. Сохраняется в запаянных стеклянных трубках. D_4^{25} 6,103. Теплота образования—297,5 *ккал*.

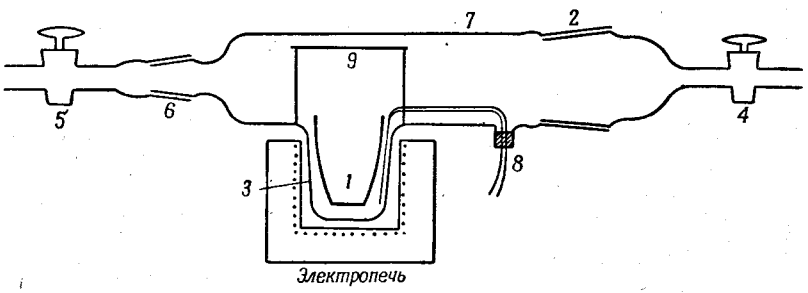
Литература. Частное сообщение Geilmann W; Roth W. A., Becker G., Z. phys. Chem. **159**, 29 (1932).

РЕНИТ НАТРИЯ [РЕНИАТ (IV) НАТРИЯ]

Na_2ReO_3

$$ReO_2 + 2NaOH = Na_2ReO_3 + H_2O$$
218,31 80,02 280,30

Для получения этого препарата применяют прибор, изображенный на рис. 284. Золотой тигель *1* помещают через отверстие *2* в тиглеобразное расширение кварцевого сосуда *3*. Затем через кран *4* пропускают не содержащий кислорода азот к крану *5* и после полного вытеснения воздуха из прибора вносят через отверстие *6* в тигель 10 *г* самого чистого сухого едкого натра. Затем прибор нагревают до 500° и в сплавленную массу всыпают 4 *г* сухой ReO_2.



Р и с. 284. Получение ренита натрия.

1—золотой тигель; *2*, *6*—отверстия кварцевой трубки; *3*—тиглеобразное расширение кварцевой трубки; *4*, *5*—краны; *7*—кварцевая трубка; *8*—термопара; *9*—подвижная золотая крышка для защиты от разбрызгивания.

ReO_2 растворяется, окрашивая жидкий расплав в красно-бурый цвет, и через отверстие *6* улетучивается водяной пар. После окончания реакции нагревательную печь удаляют и расширенную часть *3* охлаждают ледяной водой, благодаря чему сплавленная лепешка отделяется от стенок тигля. В лепешке содержатся, заметно отделенные друг от друга, наверху—NaOH, а внизу—коричневый ренит. Лепешку измельчают, выщелачивают не содержащей воздуха ледяной водой, и жидкость декантируют. Осадок отфильтровывают без доступа воздуха, промывают спиртом и высушивают тоже без доступа воздуха. Для этой цели лучше всего воспользоваться устройством, изображенным на рис. 52 (стр. 59).

Другой метод получения. Тот же препарат можно получить и путем сплавления ReO_3 с NaOH [W. Geilmann, F. W. Wrigge, W. Biltz, Z. anorg. Chem., **214**, 233 (1933)].

Свойства. Коричневый порошок. При нагревании на воздухе переходит в желтый перрениат. Нерастворим в воде и щелочах; в концентрированной соляной кислоте растворяется с образованием зеленого раствора H_2ReCl_6.

Литература. Noddack I., Noddack W., Z. anorg. Chem., **215**, 134 (1933).

ПЕРРЕНИАТ АММОНИЯ

NH_4ReO_4

$$HReO_4 + NH_4OH = NH_4ReO_4 + H_2O$$
$$251{,}32 \quad 35{,}05 \quad 268{,}35$$

Re_2O_7 растворяют в небольшом количестве воды, добавляют избыток аммиака и упаривают на водяной бане в платиновой чашке.

Другой метод получения. Сульфиды рения, окислы рения или металлический рений растворяют в HNO_3, раствор упаривают и обливают аммиаком. Необходима перекристаллизация! Этот препарат применяют для получения чистого рения (см. стр. 676).

Свойства. Белые толстые шестигранные кристаллы. Разлагается на воздухе выше 200° с образованием аммиака, воды и Re_2O_7. Растворимость соли в 100 *г* воды: 0° 2,892; 20° 6,234; 80° 32,34 *г*. *D* 3,63. Кристаллизуется по типу *H4*.

Литература. Noddack I., Noddack W., Z. anorg. Chem., **181**, 23 (1929).

ПЕРРЕНИАТ БАРИЯ

$Ba(ReO_4)_2$

Водный раствор $Re_2O_7(=HReO_4)$ точно нейтрализуют баритовой водой с нейтральным красным в качестве индикатора. Высушенная безводная соль в вакууме или при нагревании до 120° переходит в безводный $Ba(ReO_4)_2$.

Свойства. Мол. вес 637,98. Бесцветные столбики или ромбы. Растворимость в 100 *г* воды: 0° 1,79; 20° 5,32; 70° 46,8 *г*. Растворимость в спирте 2,40 *г* на 1 *л* раствора (18,5°).

Литература. Noddack I., Noddack W., Z. anorg. Chem., **181**, 25 (1929); Lewino W., диссертация, Hamburg, 1932.

РЕНИАТ (VI) БАРИЯ

$BaReO_4$

$Ba(ReO_4)_2$ восстанавливают путем сплавления с ReO_2 и NaOH. Пользуются тем же прибором, как и при получении Na_2ReO_3 (рис. 284).

В тигле *1* сплавляют в токе азота 20 *г* NaOH, затем добавляют в первую очередь 8,00 *г* $Ba(ReO_4)_2$, затем 2,00 *г* ReO_2, смесь нагревают до 500° и поддерживают эту температуру в течение 1 часа. Затем смеси дают охладиться до 300°, оставляют тигель еще в течение 1 часа при той же температуре, удаляют нагревательную печь и охлаждают расширенную часть *3* ледяной водой. Измельченную лепешку обрабатывают 96%-ным спиртом, охлажденным до 0°. NaOH и $NaReO_4$ переходят в раствор; первый вступает во взаимодействие с еще не разложившимся $Ba(ReO_4)_2$ с образованием $NaReO_4$ и $Ba(OH)_2$, причем последняя оказывается в остатке. Без доступа воздуха смесь фильтруют при помощи прибора, изображенного на рис. 52 (см. стр. 59), и промывают небольшим количеством спирта. Продукт содержит немного NaOH и $Ba(OH)_2$.

Проведение анализа. Исследуемый продукт обливают уксусной кислотой; при этом происходит реакция диспропорционирования. Перешедшую в раствор семиокись рения отфильтровывают и осаждают нитроном; соединения четырехвалентного рения окисляют до соединения семивалентного рения и затем также осаждают нитроном.

Свойства. Мол. вес 387,67. Травянисто-зеленый порошок. Легко разлагается. В вакууме постепенно чернеет, а на воздухе белеет (образование ReO_4^-); вода, щелочи и кислоты тотчас разлагают его.

Для устойчивости $BaReO_4$ необходимо, чтобы в нем содержалось незначительное количество свободного едкого натра.

Литература. Noddack I., Noddack W., Z. anorg. Chem., **215**, 143 (1933).

ДВУСЕРНИСТЫЙ РЕНИЙ [СУЛЬФИД РЕНИЯ (IV)]

ReS_2

I.
$$Re + 2S = ReS_2$$
$$186{,}31 \quad 64{,}14 \quad 250{,}45$$

Рений и серу смешивают в стехиометрическом соотношении, и смесь нагревают в эвакуированной запаянной кварцевой трубочке в течение 18 час. до 980—1000°.

II. Re_2S_7 осаждают из раствора $HReO_4$ в соляной кислоте действием H_2S, отсасывают осадок, промывают его сероводородной водой и после этого—быстро ацетоном. Высушивание проводят в закрытой с одной стороны кварцевой трубке или в трубке из тугоплавкого стекла. Затем продукт нагревают в высоком вакууме при 600° до тех пор, пока сера не перестанет возгоняться. Таким путем получают чистый ReS_2 с содержанием лишь незначительного количества серы.

Другой метод получения. ReS_2 можно получить путем нагревания рения в токе H_2S до красного каления [H. V. A. Briscoe, P. C. Robinson, E. M. Stoddart, J. Chem. Soc., 1931, 1441].

Свойства. Черная масса (редко удается различать в ней отдельные листочки), при 1000° немного летучая. При 1000° ReS_2 сильно разъедает кварц. Он не растворяется заметным образом в щелочах, сульфидах щелочных металлов, соляной и серной кислотах. Окислители переводят его в $HReO_4$. D_4^{20} 7,506. Кристаллизуется, по всей вероятности, по типу *C*6. Теплота образования— 70,5 *ккал.*

Литература. I. Juza I. R., Biltz W., Z. Elektrochem., **37**, 499 (1931).

II. Geilmann W., Lange G., Z. anal. Chem., **126**, 321 (1943).

СУЛЬФИД РЕНИЯ (VII)

Re_2S_7

$$2KReO_4 + 7H_2S + 2HCl = Re_2S_7 + 2KCl + 8H_2O$$

578,82 *155,0 л* 72,94 597,08 149,12

В раствор $KReO_4$, в 100 *мл* которого содержится 30 *мл* концентрированной соляной кислоты, пропускают в продолжение 4 час. H_2S. Выпадающий сульфид промывают сероводородной водой, к которой добавлено 3% соляной кислоты. Без доступа воздуха его отфильтровывают, промывают и высушивают сначала в течение 2 час. в высоком вакууме при 140°, затем в течение 60 час. над свежим P_2O_5 в высоком вакууме при 165—170°.

Другой метод получения. $KReO_4$ получают также путем осаждения действием H_2S из солянокислого раствора $KReO_4$ под высоким давлением. В этом случае не требуется высокой концентрации HCl. Обработка производится так же, как было описано выше [W. Geilmann, Z. anal. Chem., **126**, 321 (1943)].

Свойства. Черный порошок, легко поддается окислению. При 250° начинается разложение на ReS_2 и серу. В соляной и серной кислотах без доступа воздуха нерастворим. Азотная кислота или H_2O_2+щелочь окисляют Re_2O_7 до $HReO_4$. D_4^{25} 4,866.

Литература. Biltz W., Weibke F., Z. anorg. Chem., **203**, 4 (1931).

МЕЗОПЕРРЕНИАТ БАРИЯ

$Ba_3(ReO_5)_2$

Это соединение образуется при сплавлении $Ba(ReO_4)_2$ с NaOH. Применяется тот же прибор, как и при получении Na_2ReO_3 (рис. 284).

В тигле *1* сплавляют в токе воздуха, не содержащего двуокиси углерода, 3 *г* $Ba(ReO_4)_2$ с 5 *г* NaOH, не содержащего карбоната. Красную и мутную расплавленную жидкость после ее затвердевания измельчают и экстрагируют 90%-ным спиртом для удаления избытка NaOH и образовавшегося $NaReO_4$, затем ее фильтруют, осадок промывают спиртом и отсасывают досуха.

Проведение анализа. Соль разлагают водой, не содержащей двуокиси углерода. Осаждают барий в виде $BaSO_4$ и ReO_4^- в виде гидроперрениата нитрона.

Свойства. Мол. вес 945,62. Лимонно-желтые небольшие шестиугольные таблички и столбики. При нагревании до 800° препарат краснеет, при охлаждении — снова становится желтым. На сухом воздухе устойчив. Влажная соль разлагается при действии двуокиси углерода с образованием $BaCO_3$ и $Ba(ReO_4)_2$.

Литература. Noddack I., Noddack W., Z. anorg. Chem., **215**, 146 (1933).

ПЕРЕРАБОТКА ОСТАТКОВ РЕНИЯ

Осадки гидроперрениата нитрона, полученные при анализе на рений, и растворы соединений рения собирают и сохраняют отдельно друг от друга.

Переработка осадков гидроперрениата нитрона. Их осторожно разлагают в токе водорода, продукт восстановления промывают, окисляют до Re_2O_7, последний растворяют в воде и упаривают с добавлением KOH или NH_3. При этом получается $KReO_4$, соответственно NH_4ReO_4, которые тотчас же используются.

Переработка растворов другого рода. Для того чтобы не отравлять без надобности воздух рением, раствор нейтрализуют и затем упаривают, в случае необходимости, при кипячении. После упаривания раствор охлаждают, подкисляют соляной кислотой и осаждают под высоким давлением рений в виде Re_2S_7. Re_2S_7 промывают, растворяют в смеси $KOH+H_2O_2$ и дают выкристаллизоваться $KReO_4$. Если он еще недостаточно чист, то $KReO_4$ восстанавливают водородом, окисляют кислородом до Re_2O_7 и получают в результате рений в виде перрениата.

При необходимости удалить следы молибдена поступают следующим образом. Рений осаждают сероводородом при повышенном давлении в виде Re_2S_7. Осадок растворяют в смеси $KOH+H_2O_2$. Присутствующие следы молибдена удаляют путем экстрагирования нейтрального раствора 8-оксихинолином и хлороформом. После этого рений снова осаждают при повышенном давлении H_2S в виде Re_2S_7. Осадок растворяют в смеси $KOH+H_2O_2$ и выкристаллизовывают в виде $KReO_4$.

$KReO_4$ перекристаллизовывают из горячей воды.

ЖЕЛЕЗО

Г. ЛЮКС

МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ЖЕЛЕЗО

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННОЕ ЖЕЛЕЗО

Для получения чистейшего электролитического железа необходимо соблюдать следующие условия. Электролит должен содержать в литре приблизительно 800 *г* самого чистого $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (содержание трехвалентного железа не свыше 0,05%; отсутствие ионов SO_4^{2-}), а также 1,5—2,0 *г* $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ или 0,1 *г* $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Концентрация свободной соляной кислоты должна соответствовать 0,01—0,02 н., температура должна достигать 90° и выше. В качестве анода должно быть применено возможно более чистое железо, обернутое в мешочек из асбеста. Катод должен состоять из полосы стали V2A. Для того чтобы впоследствии выделившееся электролитическое железо легко отделялось от катода, весьма существенным является метод предварительной обработки этого катода. Стальную пластину сначала подвергают полировке до яркого блеска, затем обезжиривают поверхность катода в щелочной ванне из цианистого калия, промывают водой и опускают под током в электролитную ванну из $FeCl_2$. Плотность тока на катоде должна достигать 10—15 *а* на 1 *дм*^{2}; при более продолжительном действии или при еще более высокой плотности тока (до 30 *а* на 1 *дм*^{2}) электролит должен подвергаться непрерывному перекачиванию, фильтрованию и последующему подогреванию; кроме того, содержание соляной кислоты в нем следует все время устанавливать, как указано выше, на уровне 0,01—0,02 н. концентрации.

Выделившееся сравнительно мягкое α-железо содержит водород, однако в нем отсутствуют алюминий и хром. Водород может быть полностью удален прокаливанием выделившегося железа в вакууме при 950°. Полученное электролитическим путем железо свободно от примеси углерода и кремния, а в случае соответствующей очистки электролита оно также не содержит и других металлов.

Свойства. Т. пл. 1535°; т. кип. 2730°; *D* 7,86. α-Железо кристаллизуется по типу *A*2.

Литература. Müller F., Z. Elektrochem., **47**, 135 (1941); Halla F., Korros. Metallsch., **15**, 380 (1939).

ЖЕЛЕЗО, ВОССТАНОВЛЕННОЕ ВОДОРОДОМ (FERRUM HYDROGENIO REDUCTUM)

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2 = 2Fe + 6H_2O$$
$$213{,}76 \quad 67{,}2\ л \quad 111{,}70 \quad 108{,}12$$

Лучше всего исходить непосредственно из самой чистой $Fe(OH)_3$, которую можно получить при приливании раствора $Fe(NO_3)_3$ к раствору NH_3 и высушивании полученного осадка при 65°. Продукт реакции растирают в тонкий порошок, переносят в лодочку из Al_2O_3 или платины (с вложенной выстилкой из платиновой фольги) и восстанавливают в токе водорода при медленно повышающейся температуре. Препараты, полученные при температуре до 550°, отличаются пирофорными свойствами. Обычно температуру медленно повышают приблизительно от 400 до 700° (для 20 *г* Fe_2O_3 приблизительно на протяжении 40 мин.) и поддерживают эту температуру на постоянном уровне (приблизительно в течение 20 мин.) до прекращения образования воды. При применении менее реакционноспособных исходных материалов (например, Fe_2O_3, полученной из нитратов) для окончания восстановления может оказаться необходимым нагревание до более высокой температуры (1050—1100°) и с большей продолжительностью (60 час. и более). Содержание водорода в охлажденных в атмосфере водорода препаратах ничтожно мало.

Литература. Fricke R., Klenk L., Z. Elektrochem., **41**, 617 (1935); Fricke R., Lohrmann O., Wolf W., Z. phys. Chem., B. 37, 60 (1937); Савелевич П. М., Народн. Комиссариат тяжелой промышленности СССР. Труды Института чистых химич.

реактивов, № 15, 51 (1937). Baxter G. P., Hoover C. R., Z. anorg. Chem., 80, 211 (1913).

Относительно получения чистейшей окиси железа см.: Honigschmid O., Birckenbach L., Zeiss R., Ber. dtsch. chem. Ges., **56**, 1473 (1923); Richards T. W., Baxter G. P., Z. anorg. Chem., **23**, 247 (1900); Gatterer A., Commentationes Pontific. Acad. Sci., **1**, 77 (1937); реф. С. **1938**, I, 1745; Catterer A., Junkes J., Specola astronom. Vaticana Commun. № **6** (1938); реф. С., **1938**, II, 2243.

ДВУХЛОРИСТОЕ ЖЕЛЕЗО [ХЛОРИД ЖЕЛЕЗА (II)]

$FeCl_2$

$$Fe + Cl_2 = FeCl_2$$
55,85 *22,4 л* 126,76

Сначала получают безводное $FeCl_3$ из железа и хлора. Затем вытесняют хлор током хорошо высушенного азота и тотчас же пропускают над препаратом ток чистого совершенно сухого водорода. Восстановление быстро протекает при 300—350°; рекомендуется нагревание проводить медленно навстречу току водорода в достаточно длинной электрической печи. Ниже 300° $FeCl_3$ возгоняется в токе водорода, притом частично—без разложения; выше 350° легко наступает восстановление до железа.

Получение из железа и HCl не столь удобно в связи с необходимостью нагревания до весьма высокой температуры.

Свойства. Белый гигроскопичный порошок, который в токе HCl приблизительно при 700° может быть возогнан. В воде и в спирте легко растворяется. D^{25} 3.162; т. пл. 674°; т. кип. 1023°. Давление пара при 700° 12 *мм* рт. ст.

Кристаллизуется по типу *C*19.

Литература. Диссертация Wolfram H., T. H., Dresden, 1913; Kangro W., Petersen E., Z. anorg. Chem., **261**, 157 (1950).

ХЛОРНОЕ ЖЕЛЕЗО [ХЛОРИД ЖЕЛЕЗА (III)]

$FeCl_3$

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$
111,70 *67,2 л* 324,44

Ток хлора сильно высушивают с помощью концентрированной H_2SO_4 и P_2O_5 и конденсируют лучше всего в U-образной трубке, охлаждаемой смесью сухого льда с ацетоном до температуры около —40°. Чистый хлор, выделяющийся при —34,1° из глубоко погруженной в охлаждающую смесь трубки, пропускают затем над возможно более чистой железной проволокой толщиной не более 0,2 *мм*, помещенной в предварительно высушенную трубку из иенского стекла.

Реакция взаимодействия, наступающая при 250—400°, должна регулироваться таким образом, чтобы через включенную позади содержащую концентрированную H_2SO_4 промывную склянку Мюнке непрерывно выделялся избыток хлора. Во избежание закупорки трубки электрическую печь, применяемую для нагревания, или нагревательный алюминиевый блок время от времени немного отодвигают от того места, где происходит конденсация.

Препарат после окончания реакции лучше всего еще раз подвергнуть возгонке в токе хлора при 220° или при температуре не выше 300°. После этого весь хлор вытесняют сильно высушенным азотом (или воздухом) и переносят препарат в токе азота в хорошо закрывающиеся сосуды.

Свойства. Мол. вес 162,2. Листочки с металлическим блеском и несколько зеленоватым оттенком. $FeCl_3$ чрезвычайно гигроскопично. В воде, этиловом спирте, этиловом эфире или ацетоне очень легко растворимо. D^{25} 2,898; т. пл. (в атмосфере хлора) 308°; т. кип. (вычисленная) 316°. В высоком вакууме может быть подвергнуто возгонке лишь при частичном разложении. Давление хлора при разложении над твердыми $FeCl_3$ и $FeCl_2$ подчиняется, начиная от 160—210°, уравнению $\lg p_{Cl_2} = 11{,}33 - 5{,}67 \cdot 10^3/T$. $FeCl_3$ образует с $FeCl_2$ эвтектическую смесь, плавящуюся при 297,5°, с содержанием 13,4 мол. % $FeCl_2$.

Литература. Maier C. G., Techn. Pap. Bur. Min. Wash., Nr. **360**, 40 (1925); Hönigschmid O., Birckenbach L., Zeiss R., Ber. dtsch. chem. Ges., **56**, 1476 (1923); Schäfer H., Angew. Chem., **64**, 111 (1952); относительно получения больших количеств см. Audrieth L. F., Inorganic Syntheses, v. III, New York—Toronto—London, 1950, 191.

ДВУБРОМИСТОЕ ЖЕЛЕЗО [БРОМИД ЖЕЛЕЗА (II)]

$FeBr_2$

$FeBr_2$ БЕЗВОДНОЕ

I. $$Fe + 2HBr = FeBr_2 + H_2$$
55,85 161,86 215,68 2,02

Самое чистое, восстановленное водородом железо, находящееся в лодочке из неглазурованного фарфора в фарфоровой трубке, нагревают в совершенно высушенном, содержащем бромистый водород токе азота приблизительно до 800°, так что образующееся $FeBr_2$ тотчас же отгоняется. Препарат переводят путем пропускания сухого азота в хорошо закрывающиеся сосуды.

II. Тот же препарат можно также получить путем осторожного обезвоживания $FeBr_2 \cdot 4H_2O$ в токе смеси газообразных HBr и азота.

Свойства. Светложелтые или темнокоричневые кристаллы, отличаются гигроскопичностью. D^{25} 4,624; т. пл. 684°. Кристаллизуется по типу *C*6.

Литература. I. Baxter G. P., Z. anorg. Chem., **38**, 236 (1904).
II. Baxter G. P., Thorvaldson Th., Gobb V., Z. anorg. Chem., **70**, 333 (1911).

ГИДРАТЫ $FeBr_2$

$$\underset{55,85}{Fe} + \underset{161,86}{2HBr} + 6H_2O = \underset{323,80}{FeBr_2 \cdot 6H_2O} + H_2$$

Для получения этих препаратов чистое железо растворяют в водном растворе бромистоводородной кислоты и выпаривают раствор в вакууме при температуре ниже 49°. Выше этой температуры образуется тетрагидрат, а выше 83°—дигидрат.

Другой метод получения. Бром встряхивают с водой с избытком порошка железа.

Свойства. Бледнозеленые кристаллы; ромбические таблицы; не расплываются.

Литература. Schimmel F., Ber. dtsch. chem. Ges., **62**, 963 (1929).

БРОМНОЕ ЖЕЛЕЗО [БРОМИД ЖЕЛЕЗА (III)]

$FeBr_3$

$$\underset{117,70}{2Fe} + \underset{479,50}{3Br_2} = \underset{591,20}{2FeBr_3}$$

Для получения этого препарата пользуются стеклянной трубкой из иенского стекла, запаянной на левом конце и посередине согнутой под углом 45°, а правым своим концом присоединенной к высоковакуумному насосу, а также к запасу сухого брома. В левое колено помещают при помощи воронки с длинной трубкой порошок восстановленного железа, затем вытягивают с правой стороны трубку в капилляр, основательно очищают железо от газов путем эвакуирования и нагревания и конденсируют затем жидким воздухом бром на поверхности железа в таком избытке, чтобы давление в трубке после окончания реакции достигало по меньшей мере 5 *атм*.

После отпаивания трубки от насоса бром перегоняют в правое колено путем охлаждения этого колена ледяной водой. Сначала нагревают левое колено до 175° и не выше 200°, а затем—правое колено до 120°; при этом устанавливается давление брома, равное приблизительно 5 *атм*. Для этого пользуются двумя подходящими друг к другу, скошенными на верхних плоскостях на 22,5° алюминиевыми блоками, отделенными друг от друга только тонкими прослойками асбеста (рис. 285).

Реакция начинается медленно уже при комнатной температуре, однако полностью не проходит даже в течение месяцев. Однако при указанных выше условиях чистый $FeBr_3$ конденсируется вне зоны, нагретой до 200°. При слишком высокой температуре железа или при

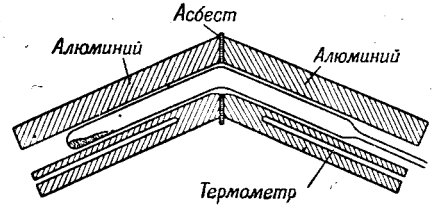


Рис. 285. Получение бромного железа.

недостаточном давлении брома в конце печи, находящемся с левой стороны, осаждается также и некоторое количество желтого $FeBr_2$.

Свойства. Пластинки с черным блеском, очень гигроскопичные. Давление разложения брома достигает уже при 90° 55 *мм* рт. ст. При 139° давление 760 *мм* рт. ст. и соответствует приведенному ниже уравнению, справедливому для температур 139°: $\lg p_{Br_2}(мм\ рт.\ ст.) = -3478{,}6/T + 11{,}327$; давление пара $FeBr_3$ становится заметным лишь при температуре выше 139°.

Литература. Gregory N. W., Thackrey B. A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3176 (1950).

ДВУИОДИСТОЕ ЖЕЛЕЗО [ИОДИД ЖЕЛЕЗА (II)]

FeJ_2

I.
$$\underset{55,85}{Fe} + \underset{253,82}{J_2} = \underset{309,67}{FeJ_2}$$

На дно запаянной с одной стороны тугоплавкой стеклянной трубки, имеющей патрубок,

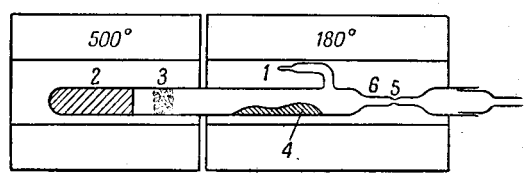


Рис. 286. Получение двуиодистого железа.

1—отогнутый отламывающийся капилляр; *2*—чистая железная проволока; *3*—асбестовая вата; *4*—передняя часть трубки; *5*—сужение; *6*—вскрываемая часть трубки.

направленный от боковой стенки кверху и вытянутый в отогнутый отламывающийся капилляр *1* (см. рис. 286), помещают самую чистую железную проволоку *2*; затем вдвигают в трубку почти до самой проволоки небольшой тампон из свежепрокаленной асбестовой ваты *3*, после чего помещают еще такое количество

чистого сухого крупнозернистого иода, чтобы железо находилось в избытке. Трубку вытягивают выше бокового патрубка и после того, как иод будет перемещен в большей своей части в переднюю часть *4*, ее хорошо эвакуируют при помощи ртутного насоса. При этом одновременно другую часть трубки *2—3* нагревают в электрической печи до температуры около 500° для удаления газов из железа и асбеста. Затем в сужении *5* трубку отпаивают и часть ее, содержащую иод, нагревают при помощи соответствующего алюминиевого блока или в воздушной бане до 180°, между тем часть трубки, содержащую железо, продолжают нагревать до 500°. Для того чтобы жидкий иод не переливался в горячую часть трубки, эту часть трубки немного поднимают. При поддерживании указанных температур давление внутри не превышает 1 *атм*.

Образовавшееся FeJ_2 медленно возгоняют в более холодную зону и осаждают там в виде черных листочков, просвечивающих с буровато-красным оттенком. Когда пары иода окончательно исчезнут, трубке дают охладиться и осторожно присоединяют к боковому патрубку *1* толстостенную резиновую вакуумную трубку. Эта трубка при помощи трехходового крана сообщается с капсульным насосом и с источником азота.

Сначала трубку эвакуируют, обламывают кончик капилляра, находящийся в резиновой трубке, и затем медленно пропускают ток сухого чистого азота, следя за тем, чтобы он с собой не захватил осколков капилляра. По достижении некоторого незначительного повышения давления азота (по сравнению с атмосферным давлением) трубку в части *6* вскрывают и вещество переносят в токе азота в сосуд для хранения.

Другие методы получения

II. FeJ_2 получают также путем нагревания восстановленного железа в токе содержащего иод водорода с последующей отгонкой из стальной трубки.

III. Чрезвычайно мелко раздробленное FeJ_2 получают путем термического разложения $Fe(CO)_4J_2$.

Свойства. Гигроскопичное вещество, на воздухе становится беловатым. Раствор в воде бесцветен. Т. пл. 587°. Кристаллизуется по типу *C6*.

Литература. I. Guichard M., C. R., **145**, 807 (1907).

II. Jackson C. L., Derby I. H., Am. Chem. J., **24**, 16 (1900); Bull. soc. chim. France (3), **24**, 863 (1900); Fischer W., Gewehr R., Z. anorg. Chem., **222**, 303 (1935).

III. Hieber W., Lagally H., Z. anorg. Chem., **245**, 300, 313 (1940).

ОКИСЬ ЖЕЛЕЗА (II) [ЗАКИСЬ ЖЕЛЕЗА]

FeO

I. $$FeC_2O_4 = FeO + CO + CO_2$$
$$143{,}87 \quad 71{,}85 \quad 28{,}01 \quad 44{,}01$$

Получение чистой FeO путем термического разложения FeC_2O_4 удается лишь при определенных условиях. Разложение проводят в кварцевом сосуде (рис. 287), нижнюю часть которого нагревают в электрической печи до 850°; шлиф охлаждают при помощи свинцового змеевика или резиновой трубки. Для возможно быстрого удаления газов, образующихся при разложении, перед сосудом включают два параллельно работающих ртутных насоса, которые при хорошем форвакууме перекачивают газ в две охлаждаемые жидким азотом ловушки, содержащие адсорбционный уголь.

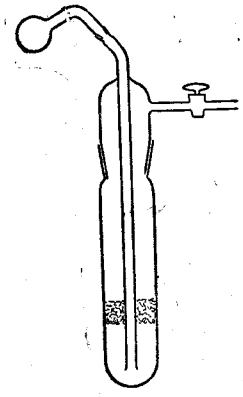


Рис. 287. Получение окиси железа (II).

FeC_2O_4, которое должно быть подвергнуто разложению (0,5—0,8 *г*), находится в присоединенной наверху к кварцевому сосуду колбочке и должно быть полностью освобождено от присутствия кристаллизационной воды путем нагревания в течение 12 час. в вакууме при 200°. При поворачивании колбочки FeC_2O_4 падает на горячее дно сосуда и здесь быстро разлагается с образованием FeO, CO и CO_2. Разложение доходит до конца приблизительно в течение 20 сек. Образовавшаяся FeO задерживается при помощи тампона из кварцевой ваты, который, однако, не должен быть столь плотным, чтобы во время разложения могло образоваться тормозящее давление.

После окончания разложения печь удаляют и содержащуюся в горячей кварцевой трубке FeO как можно быстрее закаляют холодной водой, так как при температуре ниже 560° она становится неустойчивой и разлагается в соответствии с уравнением:

$$4FeO = Fe_3O_4 + Fe.$$

Разложение быстрее всего протекает при температуре 480°, а ниже 300° оно приостанавливается. Указанным путем получают препарат с глубокой черной окраской, легко раствори-

мый в разбавленных кислотах. На воздухе этот препарат быстро окисляется, однако без явлений самопроизвольного раскаливания.

II. С меньшим успехом можно получить FeO путем восстановления Fe_2O_3 в токе влажного водорода.

Свойства. *D* 5,7; т. пл. 1360°; кристаллизуется по типу *B*1 (тип каменной соли).

Литература. I. Günther P. L., Rehaag H., Z. anorg. Chem., **243**, 60 (1939).

II. Wöhler L., Günther R., Z. Elektrochem, **29**, 281 (1923); Blue R. W., Claassen H. H., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3839 (1949); Coughlin J. P., King E. G., Bonnickson K. R., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3891 (1951).

ГИДРООКИСЬ ЖЕЛЕЗА (II) [ГИДРАТ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА]

$Fe(OH)_2$

Получение чистой $Fe(OH)_2$ было подробно описано в качестве примера работы в атмосфере защитного газа Рилем и Фрикке. Общепринимая установка, подробно описанная в гл. I на стр. 56 и след., в основном состоит из колбы, которая может быть с одной стороны присоединена к высоковакуумному насосу и к источнику газообразного азота или к осушительному сосуду и с другой стороны—к остальным устройствам для фильтрования, промывания и сифонирования. Все операции должны быть проведены при тщательной защите от доступа кислорода в атмосфере сухого чистого азота.

В установку, в которой сначала тщательно создают высокий вакуум и через которую затем пропускают азот, отфильтровывают отцентрофугированный раствор $Fe(OH)_2$ в концентрированном растворе аммиака и смесь разбавляют большим количеством воды, после чего осаждается $Fe(OH)_2$. Чтобы получить более плотный, легко оседающий осадок, смесь нагревают сначала в течение приблизительно 3 час. до 80°, затем дают ей осесть и отсасывают стоящий над осадком маточный раствор. Затем его промывают 10—12 раз таким же путем до исчезновения реакции на ион хлора.

Для удаления последних следов воды остаток доводят до затвердевания путем погружения в смесь льда с поваренной солью, эвакуируют полностью воздух и дают воде в течение ночи при медленном оттаивании смеси испариться в охлажденную смесью сухого льда с ацетоном большую ловушку. Препарат, наконец, для полного высушивания оставляют в высоком вакууме в течение нескольких часов присоединенным к сосуду с P_2O_5.

Свойства. Полученная таким путем $Fe(OH)_2$ имеет почти белый цвет с небольшим зеленоватым налетом. Она сгорает на воздухе, разбрасывая искры. Кристаллизуется по типу *C*6.

Литература. Rihl S., Fricke R., Z. anorg. Chem., 251, 406 (1943).

ЗАКИСЬ-ОКИСЬ ЖЕЛЕЗА [ОКИСЕЛ ЖЕЛЕЗА(II, III)]

Fe_3O_4

$$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$$
$$479{,}10 \quad 22{,}4\ л \quad 463{,}10 \quad 18{,}02$$

Тонкоизмельченную Fe_2O_3 нагревают в большой лодочке в токе азота до 400° и затем вытесняют азот водородом, насыщенным при 50° водяным паром. Трубка, связывающая сосуд для насыщения с реакционным сосудом, должна быть по возможности весьма короткой и защищенной от охлаждения. По окончании восстановления, когда не будет заметно присутствие красной Fe_2O_3, сосуд охлаждают в токе азота. Для превращения 10 *г* Fe_2O_3 в Fe_3O_4 необходимо затратить около 5 час.

Свойства. Ферромагнитный черный порошок; *D* 5,11; твердость 6; т. пл. 1590°; кристаллизуется по типу *H*11.

Литература. Hilpert S., Beyer J., Ber. dtsch. chem. Ges., **44**, 1608 (1911).

ГИДРАТИРОВАННАЯ ОКИСЬ ЖЕЛЕЗА (III) [НЕПОЛНЫЙ ГИДРАТ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА (III)]

FeO(OH)

α-FeO(OH)

$$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 3NH_4OH = FeO(OH) +$$
$$404{,}06 \qquad 105{,}15 \qquad 88{,}86$$
$$+ 3NH_4NO_3 + 10H_2O$$
$$240{,}15$$

Раствор 810 *г* $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 2 *л* воды медленно вливают при сильном помешивании на холоду в раствор NH_3, полученный при растворении 120 *г* газообразного NH_3 в 2 *л* воды. Выпавшую в виде рентгенографически аморфного осадка гидроокись промывают по меньшей мере 5 раз, каждый раз 8 *л* холодной воды при сильном перемешивании и весьма тщательной декантации. Оставшийся ил перемешивают с таким количеством концентрированного раствора едкого кали, чтобы смесь стала 2 н. по отношению к KOH; затем ей дают в течение 3—4 час. постоять и, наконец, через смесь пропускают в течение 2 час. водяной пар (100°). Осадок благодаря этому полностью превращается в светложелтую α-FeO(OH), состоящую из кристаллов, обнаруживаемых рентгенографическим путем.

Ввиду того что едкое кали лишь с трудом поддается отмыванию, его превращают в NH_4OH путем обработки хлористым аммонием в количестве несколько большем, чем теоретически вычисленное, и после этого основательно промывают горячей водой до тех пор, пока в препарате уже не сможет больше быть обнаружено присутствие хлор-ионов. Содержание калия в этом случае обычно не превосходит 0,04%. Путем высушивания в вакуум-эксикаторе удается получить препарат, в котором содержание воды еще превышает теоретическое (10,14%) приблизительно на 2%. При нагревании в вакууме или в токе сухого воздуха образуется исключительно α-Fe_2O_3.

α-FeO(OH), встречающаяся также и в природе в виде игольчатого бурого железняка или гётита, кристаллизуется по типу EO_2.

Литература. Fricke R., Ackermann P., Z. Electrochem., **40**, 630 (1934); Glemser O., Ber. dtsch. chem. Ges., **70**, 2117 (1937); Fricke R., Hüttig G. F., Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig, 1937, 316—347; Hoppe W., Z. Kristallogr., (A) **103**, 73 (1940).

γ-FeO(OH)

$$2FeCl_2 \cdot 4H_2O + (CH_2)_6N_4 + 6O_2 = 2Fe(OH)_2 +$$
$$397{,}68 \qquad 140{,}21 \qquad 179{,}74$$
$$+ 4NH_4Cl + 4H_2O + 6CO_2$$
$$214{,}01 \qquad 108{,}08$$
$$Fe(OH)_2 + NaNO_2 + HCl = FeO(OH) + NO +$$
$$89{,}90 \qquad 69{,}01 \qquad 36{,}47 \qquad 88{,}86 \qquad 30{,}01$$
$$+ NaCl + H_2O$$
$$58{,}46 \qquad 18{,}02$$

Для получения этого препарата растворяют 120 *г* $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ в 3 *л* воды, фильтруют, приливают полученную жидкость к профильтрованному раствору 168 *г* гексаметилентетрамина (уротропина) и 600 *мл* воды. При этом выпадает сине-зеленая $Fe(OH)_2$. Затем при непрерывном перемешивании прибавляют раствор 42 *г* $NaNO_2$ в 600 *мл* воды, нагревают приблизительно до 60° и дают постоять, если необходимо, при взбалтывании в течение 3 час. (не более). Окисление, в результате которого образуется γ-FeO(OH), протекает при этом с выделением обильного количества окислов азота. После этого сливают жидкость, находящуюся над осадком, основательно промывают осадок теплой водой до тех пор, пока в осадке не будет содержаться хлорида, и, наконец, высушивают осадок при 60° в сушильном шкафу.

Свойства. Легко распадающийся в пыль порошок, состоящий из тонких иголочек темнооранжевого цвета. γ-FeO(OH) может быть переведена при нагревании в вакууме или в токе сухого воздуха в пределах температур 250—400° в чистую γ-Fe_2O_3. При нагревании до более высокой температуры в трубке для запаивания при 110° или даже только при очень интенсивном растирании из монотропных метастабильных препаратов ряда образуются стабильные α-модификации.

γ-FeO(OH) встречается в природе в виде рубиновой слюды или лепидокрокита. Она кристаллизуется по типу EO_4. Относительно метастабильной β-FeO(OH) см. работу O. Kratky, H. Nowotny, L. Kristallogr. A., **100**, 356 (1938).

Литература. Fricke R., Glemser O., Ber. dtsch. chem. Ges., **71**, 158 (1938); Fricke R., Zerrweck W., Z. Elektrochem., **43**, 52 (1937); Fricke R., Weitbrecht G., Z. anorg. Chem., **251**, 427 (1943); Wagenknecht F., Koll. Z., **112**, 35 (1949).

ОКСИХЛОРИД ЖЕЛЕЗА (III)

FeOCl

$$FeCl_3 \cdot 6H_2O + 5FeCl_3 = 6FeOCl + 12HCl$$
$$270{,}34 \qquad 811{,}10 \qquad 643{,}86 \qquad 437{,}64$$

10 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ сплавляют на водяной бане в короткогорлой круглодонной колбе из иенского стекла с 35 *г* возогнанного $FeCl_3$, дают расплавленной массе затвердеть и добавляют еще 15 *г* $FeCl_3$. Указанное уравнением взаимодействие происходит при нагревании массы до температуры 250° и не выше 300°. Лучше всего погрузить довольно глубоко открытую колбу в масляную баню, нагретую до 250°, так, чтобы в шейке колбы не могла конденсироваться вода. По прошествии 60—80 мин. реакция заканчивается, что можно заметить по прекращению выделения HCl.

Массу, превратившуюся в твердую красную лепешку, после охлаждения истирают в порошок, промывают, чтобы очистить ее от избытка $FeCl_3$, в течение короткого времени сначала значительным количеством холодной воды, потом ацетоном и, наконец, высушивают в вакууме.

Свойства. Порошок цвета ржавчины, состоящий из небольших красных игл. Если в качестве исходного материала был взят возогнанный $FeCl_3$ и синтез не проводился при высокой температуре, то препарат не содержит Fe_2O_3. Выше 300° происходит реакция диспропорционирования с образованием окиси и хлорида. Кристаллизуется по типу EO_5.

Литература. Schäfer H. Z., anorg. Chem., **260**, 279 (1949).

СЕРНИСТОЕ ЖЕЛЕЗО [СУЛЬФИД ЖЕЛЕЗА (II)]

FeS

$$Fe + S = FeS$$
$$55{,}85 \qquad 32{,}07 \qquad 87{,}92$$

Чистое FeS состава, стехиометрически соответствующего его формуле, получают из чис-

того восстановленного железа и перегнанной серы. Для этого точно отвешенные количества обоих веществ помещают в высокоэвакуированную кварцевую трубку и нагревают ее около 24 час. до 1000°. При более высокой температуре кварцевая трубка растрескивается. Реакцию можно считать дошедшей до конца, если на том конце горячей трубки, который для испытания оставляют ненагретым, более не скопляется сера. Таким путем получают немного спекшийся, легко поддающийся растиранию в порошок серый блестящий продукт.

Свойства. *D* 4,84; т. пл. 1195°; кристаллизуется по типу *B*8.

Литература. Haraldsen H., Z. anorg. Chem., **231**, 81 (1937); Hägg G., Sucksdorff J., Z. phys. Chem., B **22**, 444 (1933).

НИТРИДЫ ЖЕЛЕЗА

Fe_2N, Fe_4N

I. $4Fe + 2NH_3 = 2Fe_2N + 3H_2$

223,40 *44,8 л* 251,42 *67,0 л*

Тонкоизмельченную Fe_2O_3 восстанавливают до конца действием водорода в фарфоровой лодочке при 500°, затем пропускают NH_3 при температуре 350—550° без доступа воздуха до тех пор, пока отходящий газ будет содержать лишь незначительное постоянное количество водорода, и затем дают продукту реакции охладиться в токе NH_3. Препарат, который по своему составу соответствует формуле Fe_2N (теоретическое содержание азота 11,1%), представляет собой ζ-фазу Хэгга, которая имеет очень узкие границы однородности. Однако часто наблюдают при том же составе также и образование фазы смешанных кристаллов ε. Продукт реакции при нагревании в вакууме приблизительно до 500° переходит с выделением азота сначала в фазу смешанных кристаллов ε, а затем в Fe_4N (γ'-фаза с теоретическим содержанием азота, равным 5,9%).

II. Путем нагревания восстановленного железа в токе соответствующей смеси H_2—NH_3 можно также получить Fe_4N.

Свойства. Fe_2N: мол. вес 125,7; *D* 5,02.

Fe_4N: мол. вес 237,4; *D* 6,57 (?); кристаллизуется по типу *L'* 10.

Литература. I. Hägg G., Z. phys. Chem., B8, 455 (1930); Lehrer E., Z. Elektrochem, **36**, 388, 460 (1930); Eisenhut O., Kaupp E., ibid., **36**, 394 (1930); Satoh S., Bull. Chem. Soc. Japan, **7**, 315 (1932) C., 1933, I, 752.

II. Brunauer St., Jefferson M. E., Emmett P. H., Hendricks S. B., J. Am. Chem. Soc., **53**, 1778 (1931); Guillaud Ch., Creveaux H., C. R., **222**, 1170 (1946); Kohlschütter H. W., Pavel M., Z. anorg. Chem., **255**, 65, 73 (1947).

КАРБИД ЖЕЛЕЗА

Fe_3C

Для получения этого препарата лучше всего в качестве исходного материала брать листовое электролитическое железо. Его насыщают углеродом при действии паров бензола, прокаливают в течение продолжительного времени в вакууме при 700° и медленно охлаждают. Для выделения Fe_3C лист ставят в положение анода при возможно более низкой плотности тока в нейтральную ванну с $FeCl_2$ подобно тому, как это было указано для получения электролитического железа. При этом выделяется очень чистый Fe_3C в виде крупнокристаллического серого порошка. Его промывают разбавленной уксусной кислотой, водой, спиртом и эфиром и высушивают в вакууме.

Другие методы получения. Fe_3C удается количественно выделить также и при измерении анодного потенциала. См. E. Houdremont, P. Klinger, G. Blaschczyk, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber, **4**, 311; Arch. Eisenhüttenw. **15**, 257 (1941).

Можно также получить Fe_3C путем растворения в 1 н. уксусной кислоте белого сырого чугуна с малым содержанием кремния; см. O. Ruff, E. Gersten, Ber. dtsch. chem. Ges., **45**, 64 (1912). Относительно получения почти чистого сплавленного Fe_3C см. E. Wever, Mitt. KWI Eisenforschung, **4**, 67 (1923).

Синоним. Цементит.

Свойства. Мол. вес 179,52; твердость 3,2—3,3; D^{15} 7,66; кристаллизуется по типу DO_{11}.

Распад Fe_3C с выделением железа и углерода происходит с заметной скоростью лишь при температуре выше 1050°. Ниже 500° может быть получен также карбид состава Fe_2C в виде различных модификаций. [L. J. E. Hofer, E. M. Cohn, W. C. Peebles, J. Am. Chem. Soc. **71**, 189 (1949)].

Литература. Naeser G., Mitt. KWI Eisenforsch., **16**, 211 (1934).

ФЕРРИТ ЛИТИЯ [ФЕРРАТ (III) ЛИТИЯ]

$LiFeO_2$

Это соединение получают путем нагревания до высокой температуры или путем сплавления хорошо перемешанной смеси Li_2CO_3 с тонкоизмельченной Fe_2O_3, полученной из FeC_2O_4. При температурах более высоких, чем 670°, устойчивой является кубическая модификация (по типу *B*1) со статистическим распределением атомов металла. Она в результате нагревания при 570° переходит в почти кубическую квадратную модификацию с упорядоченным распределением атомов металла.

Другие методы получения. $LiFeO_2$ можно получить путем нагревания концентрированного раствора LiOH с Fe_2O_3 до 600° под высоким давлением [E. Posnjak, T. F. W. Barth, Phys. Review, **38**, 2234 (1931)].

Литература. Barblan F., Brandenberger E., Niggli P., Helv. chim. Acta, **27**, 88 (1944).

ФЕРРАТ (VI) КАЛИЯ

K_2FeO_4

I. ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

K_2FeO_4 получают при окислении солей трехвалентного железа действием NaOCl:

$$\underset{80,02}{2NaOH} + \underset{70,91}{Cl_2} = \underset{58,46}{NaCl} + \underset{74,46}{NaOCl} + H_2O$$

$$\underset{223,38}{3NaOCl} + \underset{808,12}{2Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} + \underset{400,10}{10NaOH} =$$

$$= \underset{331,68}{2Na_2FeO_4} + \underset{510,06}{6NaNO_3} + \underset{175,38}{3NaCl} + \underset{414,46}{23H_2O}$$

$$\underset{165,84}{Na_2FeO_4} + \underset{112,22}{2KOH} = \underset{198,05}{K_2FeO_4} + \underset{80,02}{2NaOH}$$

30 *г* NaOH растворяют в 75 *мл* воды, раствор охлаждают и пропускают через него хлор при сильном перемешивании до тех пор, пока общий привес не составит 20 *г*. При этом необходимо путем охлаждения обеспечить, чтобы температура раствора не превышала 20°. Затем при непрерывном помешивании медленно добавляют 70 *г* твердого NaOH и при этом дают температуре повыситься до 25—30° для ускорения растворения. Как только эта температура будет достигнута, раствор снова охлаждают до 20° и отсасывают через стеклянный фильтр для удаления выпавшего NaCl.

После этого в раствор NaOCl, температуру которого поддерживают в пределах 25—30°, медленно вносят при помешивании 25 *г* твердого $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, насыщают раствор при 30° твердым NaOH и отсасывают образовавшийся раствор феррата (VI) через крупнопористый стеклянный фильтр; однако гораздо лучшее отделение достигается путем центрифугирования.

Осаждение K_2FeO_4 проводят в стакане емкостью 250 *мл* при охлаждении до 20° с добавлением при перемешивании 100 *мл* насыщенного раствора КОН. Затем перемешивание продолжают еще в течение 5 мин., собирают образовавшееся соединение на стеклянном фильтре с порами средней величины и снова переводят его в раствор путем 4—5-кратной обработки каждый раз 10 *мл* 3 *М* раствора КОН. Жидкость каждый раз отсасывают через фильтр и вливают в 50 *мл* охлажденного льдом насыщенного раствора КОН. Затем растворы соединяют вместе в стакане емкостью 250 *мл*, еще раз добавляют 50 *мл* насыщенного раствора КОН, снова перемешивают в течение 5 мин. при 20° и отсасывают раствор, имеющий по отношению к КОН приблизительно 11 *М* концентрацию, через стеклянный фильтр с порами средней величины.

Для дальнейшей очистки собранный K_2FeO_4 промывают на фильтре сначала 10 *мл* бензола, затем 3—5 раз по 20 *мл* 95%-ного не содержащего альдегида этилового спирта и, наконец, перемешивают в большом стакане 4 раза по 20 мин., каждый раз с 1000 *мл* 95%-ного этилового спирта. Наконец, продукт реакции собирают на стеклянном фильтре, промывают без доступа влаги из воздуха 50 *мл* этилового эфира и высушивают в вакуум-эксикаторе.

Выход достигает 45—75% теоретического, степень чистоты—92—96%. Путем вторичного переосаждения из 6 *М* раствора КОН степень чистоты может быть повышена до 98,5—99%-ной.

II. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ

$$\underset{55,85}{Fe} + \underset{448,88}{8KOH} = \underset{198,05}{K_2FeO_4} + 6K^+ + 4H_2O + 6e^-$$

Электролиз проводят в цилиндрическом толстостенном стакане (внутренний диаметр 95 *мм*, высота 100 *мм*), в который через кольцеобразную парафинированную пробку вставлен глиняный цилиндр (диаметром 50 *мм*, высотой 80 *мм*), доходящий до самого дна стакана. В качестве анода служит полоска трансформаторного железа (27 × 3,7 *см*, т. е. с поверхностью, равной 100 $см^2$, с содержанием марганца 0,3%), тесно примыкающая к внутренней стенке стакана. Катод, вставленный в диафрагму, состоит из железной проволочной сетки, скрученной в цилиндрическую спираль. Анод поддерживается толстой автогенно приваренной железной проволокой, проведенной в стеклянной трубке через пробку и укрепленной герметически пицеином. Через другие отверстия, проделанные в пробочном кольце, проходят термометр, наполненная 30%-ным раствором КОН предохранительная трубка Вельтера и короткая трубка шириной 7 *мм* для отбора проб.

Катод и анод незадолго до начала опыта протравливают соляной кислотой (1 : 1) и промывают водой. Затем в толстостенный стакан

наливают 200 *мл*, а в диафрагму 60 *мл* свежеприготовленного охлажденного до 25—28° 40%-ного (по весу) раствора NaOH, собирают прибор и охлаждают его снаружи ледяной водой. Сначала будущий анод включают в качестве катода и проводят электролиз постоянным током (напряжением 110 *в*) при сопротивлении, приблизительно равном 30 *ом*, в течение 3—5 мин. при токе 3,5 *а*. Затем, переменив полюсы, проводят электролиз в течение 4 час. при токе 4,5 *а* и напряжении приблизительно 5,8 *в*. При этом необходимо следить, чтобы температура в анодном пространстве никогда не превышала 35°.

Выключив ток, анолит освобождают от присутствия небольшого количества $Fe(OH)_3$ путем центрифугирования или быстрого отсасывания через стеклянный фильтр № 3, охлаждают его до 10°, добавляют при непрерывном охлаждении и сильном встряхивании 75 *г* КОН (в форме мелких кусочков) и, наконец, оставляют раствор стоять в течение 1 часа при 0°, чтобы довести взаимодействие до конца. Выделившийся K_2FeO_4 быстро отсасывают через фильтр № 3, тотчас же промывают охлажденным до 0° абсолютным метанолом и высушивают в вакууме над P_2O_5. Из анолита, который через 4 часа состоит приблизительно из 0,15 *M* раствора феррата (VI), получают около 5 *г* K_2FeO_4, имеющего более чем 95%-ную степень чистоты. В качестве примесей, кроме 0,1% марганца, в препарате содержится главным образом карбонат, а также составные части диафрагмы, которые при применении диафрагмы, изготовленной из политетрафторэтилена или подобного материала, вероятно, могут и не присутствовать. Выход из расчета на затраченный ток достигает приблизительно 25%.

Свойства. Блестящие кристаллики от темнофиолетового до черного цвета. Устойчивы лишь в совершенно сухом состоянии. В воде легко растворимы. Концентрированные растворы скоро разлагаются. Сильно разбавленные растворы значительно более устойчивы; присутствие ионов хлора и FeO(OH) сильно ускоряет разложение. Относительно разложения растворов при различных значениях pH см. J. M. Schreyer, L. T. Ockerman, Analyt. Chem., 23, 1312 (1951).

Литература. I. Thompson G. W., Ockerman L. T., Schreyer J. M., J. Am. Chem. Soc., 73, 1379 (1951); Hrostowski H. J., Scott A. B., J. Chem. Phys., 18, 105 (1950); HelferichB., Lang K., Z. anorg. Chem., 263, 171 (1950); Moeser L., J. prakt. Chem., (2) 56, 431 (1897).

II. Grube G., Gmelin H., Z. Elektrochem., 26, 160 (1920). Видоизмененная методика по опытам, проведенным, совместно с Х. Нётом, не опубликована.

СУЛЬФИД КАЛИЯ-ЖЕЛЕЗА (III)

$KFeS_2$

$$\underset{335,10}{6Fe} + \underset{552,84}{4K_2CO_3} + \underset{416,86}{13S} = \underset{954,48}{6KFeS_2} + \underset{174,27}{K_2SO_4} + 4CO_2$$

Смесь из 5 *г* порошкообразного железа (полученного при восстановлении окиси действием водорода), 25 *г* K_2CO_3, 5 *г* Na_2CO_3 и 30 *г* серы хорошо перемешивают и медленно нагревают в покрытом крышкой наполовину наполненном фарфоровом тигле до тех пор, пока расплавленная смесь не станет совсем жидкой, и после этого нагревают ее в течение около 1 часа до светлокрасного каления. После медленного охлаждения тигель разбивают и куски затвердевшей массы размягчают путем частого выщелачивания теплой водой и сливания раствора до тех пор, пока не останутся лишь красновато-фиолетовые иглы $KFeS_2$, отличающиеся полуметаллическим блеском. Если при этом образуются в большом количестве коллоидные растворимые аморфные продукты, то это свидетельствует о том, что температура не была достаточно высокой. Кристаллы промывают водой и спиртом и высушивают как можно быстрее при 100°. Выход 12—14 *г*; теоретический выход из расчета на железо равен 14,25 *г*.

Синоним. Тиоферрит калия.

Свойства. Мол. вес 159,1; в воде нерастворим; на сухом воздухе устойчив в течение неограниченного времени.

Литература. Preis K., J. prakt. Chem., **107**, 12 (1869); Schneider R., ibid., 108, 16 (1869).

ОСНОВНОЙ СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА (III)

$Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 2H_2O$ или $3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$

$$\underset{119,97}{3Fe_2(SO_4)_3} + \underset{25,23}{14H_2O} = \underset{96,16}{2Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 2H_2O} + \underset{49,05}{5H_2SO_4}$$

(Числа уменьшены в 10 раз)

Основной сульфат, отличающийся значительной областью термической устойчивости вплоть до 170°, можно легко получить в кристаллической форме путем нагревания приблизительно 20%-ного раствора $Fe_2(SO_4)_3$ в заплавленной трубке при 150°. Таким путем получают тонкий оранжево-желтый порошок, состоящий из небольших прозрачных ромбоэдров, похожих на кубики.

Литература. Posnjak E., Merwin H. E., J. Am. Chem. Soc., 44, 1965 (1922); Athanasesco, C. R., 103, 271 (1886).

ОСНОВНОЙ АЦЕТАТ ЖЕЛЕЗА (III)

$[Fe_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]C_2H_3O_2 \cdot H_2O$

$$\underset{320,64}{3Fe(OH)_3} + \underset{420,35}{7CH_3CO_2H} = \underset{632,87}{[Fe_3(CH_3CO_2)_6(OH)_2]CH_3CO_2 \cdot H_2O} + 6H_2O$$

Моноацетат комплексного основания, обычно однокислотного, легко выкристаллизовывается из разбавленной приблизительно 10%-ной (1,6 н.) уксусной кислоты. Триацетат образуется только из растворов, содержащих по меньшей мере 65% (по весу) уксусной кислоты (11,4 н.) при стоянии в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4.

Для получения моноацетата сильно разбавленный раствор $FeCl_3$ обрабатывают при комнатной температуре раствором NH_3; осадок основательно промывают в течение нескольких суток холодной водой по методу декантации при повторном сливании воды, а затем на фильтре, и полученную таким путем кашеобразную массу растворяют при нагревании гидрата окиси железа в приблизительно одинаковом количестве ледяной уксусной кислоты. Кристаллизация наступает после того, как полученному раствору дадут постоять в течение нескольких суток в открытой чашке на сквозняке. После отсасывания соль выдерживают в течение нескольких суток над натронной известью, чтобы удалить приставшую к ней уксусную кислоту.

Синоним. Триферри (III)-гексаацетатодигидроксомоноацетат.

Свойства. Прозрачные, кирпично-красные ромбические листочки; медленно растворяются в холодной воде, быстро—в горячей воде; растворимость в ледяной уксусной кислоте незначительна.

Литература. Krause A., Z. anorg. Chem., **169**, 286 (1928); Weinland R., Gussmann E., Ber. dtsch. chem. Ges., **42**, 3888 (1909); Z. anorg. Chem., **66**, 157 (1910).

ЖЕЛЕЗИСТОСИНЕРОДИСТАЯ КИСЛОТА [ГЕКСАЦИАНОЖЕЛЕЗНАЯ (II) КИСЛОТА]

$H_4Fe(CN)_6$

$$\underset{422,43}{K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O} + \underset{145,88}{4HCl} + \underset{148,24}{2(C_2H_5)_2O} = \underset{364,24}{H_4Fe(CN)_6 \cdot 2(C_2H_5)_2O} + \underset{298,24}{4KCl} + 3H_2O$$

Раствор 42 *г* $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в 350 *мл* воды смешивают с 100 *мл* концентрированной соляной кислоты (D 1,19), переводят выделившийся KCl снова в раствор прибавлением небольшого количества воды, добавляют после полного охлаждения около 50 *мл* эфира и выжидают в течение нескольких часов, пока эфирное соединение не выделится в виде бесцветных табличек. Его отсасывают, промывают небольшим количеством разбавленной соляной кислоты, содержащей эфир, и снова растворяют в 50 *г* спирта. Отфильтровав раствор от нерастворившегося KCl, соединение снова осаждают путем добавления 50 *г* эфира, отсасывают и промывают эфиром. В заключение соединение переводят в круглодонной колбе путем нагревания до 40—50° при отсасывании водоструйным насосом в $H_4Fe(CN)_6$.

Синоним. Железисто-(II)-цианистоводородная кислота.

Свойства. В чистом виде имеет снежно-белый цвет. В сухом состоянии устойчива в течение неограниченного времени. На влажном воздухе постепенно окрашивается в синий цвет. Отщепление HCN при нагревании наступает приблизительно при 100°. D^{25} 1,536. В воде или в этиловом спирте легко растворима, в этиловом эфире или в ацетоне—нерастворима. Светло-лимонно-желтый водный раствор разлагается при нагревании или освещении. Растворимость (14°) 13 *г* на 100 *г* раствора.

Литература. Biltz W., Z. anorg. Chem., **170**, 161 (1928); Mittasch A., Kuss E., Z. Elektrochem., **34**, 159 (1928).

ЖЕЛЕЗИСТОСИНЕРОДИСТЫЙ АММОНИЙ [ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ (II) АММОНИЯ]

$(NH_4)_4Fe(CN)_6$

$$\underset{216,00}{H_4Fe(CN)_6} + \underset{68,12}{4NH_3} = \underset{284,13}{(NH_4)_4Fe(CN)_6}$$

Для получения соли, совершенно не содержащей калия, концентрированный водный раствор чистой железистоцианистоводородной кислоты нейтрализуют 10%-ным раствором чистого NH_3, осаждают образовавшуюся соль этиловым спиртом и многократно промывают спиртом, а потом эфиром.

Свойства. Легко растворим в воде, нерастворим в этиловом спирте. Разложение соли начинается в вакууме при температуре выше 100°.

Литература. Mittasch A., Kuss E., Z. Elektrochem., **34**, 159 (1928).

ЖЕЛЕЗОЦИАНИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА [ГЕКСАЦИАНОЖЕЛЕЗНАЯ (III) КИСЛОТА]

$H_3Fe(CN)_6$

$$\underset{329,27}{K_3Fe(CN)_6} + \underset{109,41}{3HCl} = \underset{214,99}{H_3Fe(CN)_6} + \underset{223,68}{3KCl}$$

40 *мл* насыщенного на холоду раствора $K_3Fe(CN)_6$ медленно обрабатывают на холоду

40 *мл* дымящей соляной кислоты и оставляют стоять около $^1/_2$ часа на льду при частом взбалтывании. После отфильтровывания от нерастворившегося KCl фильтрат встряхивают с 70 *мл* эфира. При этом образуется три слоя: один—водный, один—маслянистый и один—эфирный. После спускания водного слоя средний маслянистый слой становится прозрачным, после чего его отделяют от эфирного слоя и полностью испаряют из него при помощи насоса содержащийся в нем эфир. При этом сначала выкристаллизовывается желтое соединение $H_3Fe(CN)_6$ с эфиром и, наконец, остается чистая $H_3Fe(CN)_6$ в виде коричневой массы. Кислоту можно перекристаллизовывать из абсолютного этилового спирта путем испарения растворителя.

Свойства. В воде и в спирте сравнительно легко растворима; в противоположность кислоте $H_4Fe(CN)_6$ растворима также и в смеси эфира со спиртом. Водный раствор окрашен в желтый или бурый цвет.

Литература. Cumming W. M., Brown D. G., J. Soc. Chem. Ind. Trans., **44**, 110 (1925).

ЖЕЛЕЗОРОДАНИСТЫЙ НАТРИЙ [ГЕКСАРОДАНОФЕРРАТ (III) НАТРИЯ]

$Na_3Fe(SCN)_6 \cdot 12H_2O$

$$\underset{106,88}{Fe(OH)_3} + \underset{177,30}{3HSCN} + \underset{243,27}{3NaSCN} + \underset{162,18}{9H_2O} = \underset{689,62}{Na_3Fe(SCN)_6 \cdot 12H_2O}$$

К определенному количеству свежеосажденной хорошо промытой гидроокиси железа (III) добавляют на холоду при помешивании водный раствор HSCN до тех пор, пока образовавшийся осадок снова не перейдет в раствор, и затем добавляют столько NaSCN, чтобы на 1 моль $Fe(SCN)_3$ приходилось приблизительно 9 молей NaSCN. После стояния раствора в течение нескольких недель в эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 выделяются темнокрасные кристаллы с интенсивным зеленым отблеском. При дальнейшем выпаривании маточного раствора начинается выделение NaSCN; при нагревании трехвалентное железо частично восстанавливается.

Синоним. Роданид натрия-железа (III).

Свойства. На воздухе расплывается; при хранении над концентрированной H_2SO_4 переходит в тригидрат. В абсолютном спирте растворим с образованием фиолетового раствора, напоминающего окраску раствора перманганата; из этого раствора перекристаллизовывается без изменения.

Литература. Krüss G., Moraht H., Liebigs Ann., **260**, 209 (1890); Rosenheim A., Cohn R., Z. anorg. Chem., **27**, 295 (1901); Schlesinger H. I., van Valkenburgh H. B., J. Am. Chem. Soc., **53**, 1215 (1931).

ПЕНТАЦИАНОАММИНФЕРРАТ (II) НАТРИЯ

$Na_3[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 3H_2O$

$$\underset{297,99}{Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O} + \underset{34,06}{2NH_3} + \underset{40,01}{NaOH} = \underset{326,03}{Na_3[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 3H_2O} + \underset{28,02}{N_2} + \underset{18,02}{H_2O}$$

30 *г* $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ обливают 120 *мл* воды и пропускают в раствор аммиак при охлаждении смесью поваренной соли со льдом до насыщения при +10°. Температура при пропускании NH_3 не должна превышать 20°. Затем в течение нескольких часов (но не дольше) дают раствору постоять в неплотно закрытом сосуде при 0° и собирают выделившиеся из буро-желтого раствора кристаллы на фильтре. Остаток соли может быть осажден из раствора действием CH_3OH. Соль для ее очистки растворяют в небольшом количестве холодной воды и осаждают в виде тонких светложелтых кристаллов путем осторожного добавления 90%-ного спирта.

Гигроскопичный, легко теряющий некоторое количество аммиака гексагидрат высушивают в течение нескольких дней в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$ до постоянного веса. Он содержит после этого 3, а по Хёльцлю 2,5 моля воды. Выход 24 *г*, соответственно 73% теоретически вычисленного количества. Желтый водный раствор разлагается при нагревании с выделением гидроокиси.

Литература. Hofmann K. A., Z. anorg. Chem., **10**, 264 (1895); Manchot W., Merry E., Woringer P., Ber. dtsch. chem. Ges., **45**, 2876 (1912); Hölzl F., Rokitansky K., Monatsh. Chem., **56**, 82 (1930).

ПЕНТАЦИАНОАММИНФЕРРАТ (III) НАТРИЯ

$Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot H_2O$

$$\underset{326,03}{Na_3[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 3H_2O} + \underset{69,01}{NaNO_2} + \underset{60,05}{CH_3CO_2H} = \underset{266,99}{Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot H_2O} + \underset{30,01}{NO} + \underset{40,01}{NaOH} + \underset{82,05}{CH_3CO_2Na} + 2H_2O$$

Раствор 20 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* воды обрабатывают при 0° 20 *мл* 30%-ной уксусной кислоты

и затем 30 *г* $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]\cdot 3H_2O$. Через 2 часа осаждают путем прибавления спирта и эфира (1+1) образующуюся сначала в результате побочной реакции фиолетовую комплексную аквосоль; затем при дальнейшем добавлении спирта и эфира выпадает искомая соль, которую очищают путем многократного растворения в холодной воде и осаждения спиртом. Темножелтый порошок высушивают в вакууме над концентрированной H_2SO_4 до постоянного веса. Он содержит после этого 1 или 2 моля воды.

Соль легко растворяется в воде с образованием раствора буровато-красного цвета.

Литература. Hofmann K. A., Liebigs Ann., **312**, 24 (1900); Hölzl F., Rokitansky K., Monatsh. Chem., **56**, 82 (1930).

КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ

О. ГЛЕМЗЕР

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КОБАЛЬТ

Металлический кобальт получают путем восстановления осажденного оксалата кобальта водородом.

Осажденный на холоду оксалат кобальта высушивают при 120°, после чего его растирают в тонкий порошок. Сначала восстановление проводят при быстро повышающейся температуре действием водорода в течение 6 час. при 500° и охлажденную измельченную массу подвергают вторичному восстановлению. Мелкораздробленный металл сохраняют в стеклянных сосудах под слоем спирта.

Другие методы получения. Металлический кобальт получают путем пятичасового восстановления CoO или Co_3O_4 водородом при 500° (Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., Band Kobalt).

Свойства. Черный металлический порошок. Ат. вес 58,94; т. пл. 1492°; т. кип. 3183°. Обладает ферромагнитными свойствами. Легко растворяется в разбавленной HNO_3; концентрированной азотной кислотой пассивируется.

Литература. Biltz W., Z. anorg. Chem., **134**, 25 (1924); Hüttig G. F., Kassler R., ibid., **187**, 24 (1930).

ХЛОРИСТЫЙ КОБАЛЬТ [ХЛОРИД КОБАЛЬТА (II)]

$CoCl_2$

$$CoCl_2 + 6SOCl_2 = CoCl_2 + 12HCl + 6SO_2$$

($\cdot 6H_2O$)				
237,97	713,88	129,85	437,64	384,42

В колбочку со шлифом помещают растертый в тонкий порошок $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, обливают его $SOCl_2$ и нагревают в течение нескольких часов с обратным холодильником. По окончании реакции избыток $SOCl_2$ отгоняют на водяной бане и приставший к продукту реакции остаток $SOCl_2$ удаляют путем повторного эвакуирования колбочки.

Другие методы получения. Этот препарат можно также получить путем нагревания $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ с $COCl_2$ в трубке для проведения реакций при высоком давлении при 200° [H. Hecht, loc. cit.], а также при нагревании $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в токе сухого HCl до 160—170° [G. L. Clark, A. J. Quick, W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 42, 2483 (1920)].

При простом нагревании до 140° образуется некоторое количество основной соли.

Свойства. В очень тонких слоях—бесцветные, при толщине слоя свыше 1 *мм* бледноголубые листочки; т. пл. 735°; т. кип. 1049°; при более продолжительном нагревании на воздухе при 400° происходит разложение. В атмосфере HCl возгоняется при 500° с образованием рыхлых кристаллических осколков; гигроскопичен. Растворимость в воде (граммы $CoCl_2$ на 100 *г* раствора): 0° 29,5; 20° 34,86; 98° 51,93; растворим в метаноле, этиловом спирте, ацетоне, пиридине и в этиловом эфире.

D_4^{25} 3,367; кристаллизуется по типу *C*19. Теплота образования—74,8 *ккал*.

Литература. Hecht H., Z. anorg. Chem., 254, 51 (1947).

ХЛОРИД ГЕКСАММИНКОБАЛЬТА (II)

$[Co(NH_3)_6]Cl_2$

$$CoCl_2 + 6NH_3 = [Co(NH_3)_6]Cl_2$$

($\cdot 6H_2O$)		
237,97	102,18	232,03

Раствор 15 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 14 *мл* воды кипятят до удаления воздуха, обрабатывают при нагревании таким количеством концентрированного раствора NH_3, которое достаточно для полного растворения, и фильтруют. К горячему фильтрату добавляют безводного (прокипяченного с обратным холодильником) спирта до тех пор, пока не начнет образовываться помутнение, не исчезающее при нагревании. Смесь охлаждают проточной водой и выделившийся осадок отфильтровывают. Его промывают смесью концентрированного раствора аммиака со спиртом в отношении 1 : 1, затем той же смесью в отношении 1 : 2 и наконец

спиртом, не содержащим воздуха, и насыщенным NH_3 раствором спирта. Осадок высушивают в высоком вакууме над КОН. Выход 7 *г*.

Другой метод получения. Тот же препарат можно получить при пропускании при комнатной температуре NH_3 над $CoCl_2$ (W. Biltz; B. Fetkenheuer).

Свойства. Мясо-красный порошок или розово-красные кристаллы. В высоком вакууме над H_2SO_4 при температуре 65—67° переходит в синий *транс*-$[CoCl_2(NH_3)_2]$. В сухом состоянии относительно устойчив к действию кислорода. Во влажном состоянии постепенно окисляется на воздухе. Разбавленный аммиак растворяет препарат легко, концентрированный аммиак—с трудом; в спирте препарат нерастворим. D_4^{25} 1,479. Кристаллизуется по типу $J1_1$ (тип K_2PtCl_6).

Литература. Biltz W., Fetkenheuer B., Z. anorg. Chem., 89, 97 (1914).

ДВУБРОМИСТЫЙ КОБАЛЬТ [БРОМИД КОБАЛЬТА (II)]

$CoBr_2$, $CoBr_2 \cdot 6H_2O$

$CoBr_2$, БЕЗВОДНЫЙ

$$CoBr_2 \cdot 6H_2O = CoBr_2 + 6H_2O$$
$$326{,}89 \qquad 218{,}77 \quad 108{,}12$$

$CoBr_2 \cdot 6H_2O$ осторожно нагревают до 130—150°. После этого препарат подвергают возгонке в высоком вакууме при 500°.

Другие возможности получения. $CoBr_2$ можно получить при нагревании $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ в токе HBr до 500° [G. Crut, Bull. soc. chim. France [4], 35, 550 (1924)], а также при стоянии в течение нескольких недель $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ над концентрированной H_2SO_4 (G. L. Clark u. H. K. Bruckner).

Свойства. Зеленая масса, соответственно зеленые блестящие кристаллические листочки. Отличается гигроскопичностью; на воздухе переходит в $CoBr_2 \cdot 6H_2O$. В воде легко растворим с образованием раствора красного цвета. Насыщенный водный раствор содержит при 59° 66,7 *г* $CoBr_2$, при 97° 68,1 *г* $CoBr_2$. В метаноле, этиловом спирте, ацетоне и метилацетате растворим, в тетранитрометане — с трудом.

Т. пл. 678 (в атмосфере HBr и азота). D_4^{25} 4,909. Кристаллизуется по типу *C*6. Теплота образования —63,8 *ккал*.

Литература. Clark G. L., Bruckner H. K., J. Am. Chem. Soc., 44, 230 (1922); Biltz W., Birk E., Z. anorg. Chem., 127, 34 (1923).

$CoBr_2 \cdot 6H_2O$

Осажденный карбонат кобальта растворяют в бромистоводородной кислоте (D 1,49) и раствор нагревают на водяной бане до тех пор, пока не наступит глубоко-синее окрашивание. Раствор концентрируют путем упаривания на водяной бане и затем охлаждают ледяной водой. При этом выделяются кристаллы гексагидрата. Их отфильтровывают и промывают ледяной водой.

Свойства. Мол. вес 326,88. Красные кристаллы. Т. пл. 47—48°. Расплываются на воздухе. Отдают всю кристаллизационную воду при хранении над концентрированной H_2SO_4, равно как и при нагревании до 130—140°. D_4^{25} 2,46.

Литература. Clark G. L., Bruckner H. K., J. Am. Chem. Soc., 44, 230 (1922).

ДВУИОДИСТЫЙ КОБАЛЬТ [ИОДИД КОБАЛЬТА (II)]

α-CoJ_2, β-CoJ_2, $CoJ_2 \cdot 6H_2O$

α-CoJ_2

$$Co + 2HJ = CoJ_2 + H_2$$
$$58{,}94 \quad 255{,}84 \quad 312{,}76 \quad 22{,}4\ л$$

Мелкораздробленный кобальт, полученный из оксалата кобальта, нагревают в токе HJ в течение 4—5 час. сначала до 400—500°, затем образовавшийся иодид сплавляют нагреванием до 550° и дают ему охладиться в высоком вакууме.

Свойства. Черная графитоподобная масса. Т. пл. 515—520° (в высоком вакууме). Растворимость в воде при —2° 58,7%; 25° 66,4%; 111° 80,9% CoJ_2. Разбавленные растворы окрашены также в красный цвет, концентрированные растворы при более низкой температуре—в красный, при более высокой температуре—во все оттенки от бурого до оливково-зеленого цвета. Очень гигроскопичен, на воздухе окрашивается в цвета черно-зеленой побежалости. Растворяется в $SOCl_2$, $POCl_3$. D_4^{25} 5,584. Кристаллизуется по типу *C*6. Теплота образования —39,13 *ккал*.

Литература. Biltz W., Birk E., Z. anorg. Chem., 127, 34 (1923).

β-CoJ_2

При возгонке α-CoJ_2 в высоком вакууме образуется β-CoJ_2. В трубке для проведения опытов, изображенной на рис. 288, α-CoJ_2, находящийся в шарике *1*, медленно нагревают в высоком вакууме до 570—575°. В шарике *1* остается металлический кобальт, около точки *2*—черный возогнанный α-CoJ_2, около точки *3* находится над еще имеющимся в трубке кристалликом иода окрашенный в цвет охры β-CoJ_2. Трубку, находящуюся в горизонтальном положении внутри печи, нагревают от шарика *1* до точки *4* до температуры 100°. Выступающую из печи часть трубки нагревают голым пламенем горелки до тех пор, пока весь иод не соберется в верхней части *5* трубки. β-CoJ_2, сохранившийся около точки *3* только в рыхлой форме, высыпают

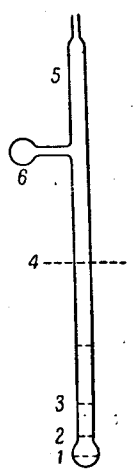


Рис. 288. Возгонка двуиодистого кобальта. *1, 6*—шарики; *2—5*—точки возгона.

в шарик *6*. После наполнения прибора азотом шарик *6* с содержимым отпаивают. Выход из 10 *г* α-CoJ_2 составляет около 0,8 *г* β-CoJ_2.

Свойства. Порошок охристо-желтого цвета. Очень гигроскопичен, расплывается на влажном воздухе с образованием зеленых капель. С водой образует бесцветный раствор, который при нагревании становится розовым. При нагревании переходит при 400° с почернением в α-CoJ_2. D_4^{25} 5,45.

Литература. Birk E., Biltz W., Z. anorg. Chem., **128**, 46 (1923).

$CoJ_2 \cdot 6H_2O$

$Co(OH)_2$ или осажденный карбонат кобальта растворяют в водном растворе иодистоводородной кислоты, упаривают на водяной бане до сиропообразной массы и дают раствору охладиться. После отфильтровывания промывают кристаллы небольшим количеством воды.

Другой метод получения. CoJ_2 растворяют в воде и концентрированный раствор сильно охлаждают [G. L. Clark, H. K. Bruckner, J. Am. Chem. Soc., **44**, 230 (1922)].

Свойства. Мол. вес 420,88. Длинные темнокрасные кристаллы, начинающие выделять при температуре выше 27° кристаллизационную воду и при 130° переходящие в безводную соль. $D_{\text{пикно}}$ 2,90.

Литература. Erdmann O., J. prakt. Chem. (1) **7**, 254 (1836); Étard A., Ann. chim. phys., (7) **2**, 503 (1894).

ЗАКИСЬ КОБАЛЬТА [ОКИСЬ КОБАЛЬТА (II)]

CoO

CoO получают путем термического разложения солей кобальта с летучими кислотными остатками.

Карбонат кобальта, осажденный из $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ действием раствора Na_2CO_3 без доступа воздуха, нагревают в высоком вакууме в течение нескольких часов до 350°.

Необходимо проводить анализ на присутствие активного кислорода (обработка соляной кислотой и определение по Бунзену).

Другие методы получения (менее надежные в отношении состава CoO). $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или Co_3O_4 нагревают до 1000° и охлаждают в токе азота.

Свойства. Мол. вес 74,94. Оливково-зеленый порошок, при комнатной температуре поглощает кислород из воздуха. CoO, нагретая до высокой температуры, на воздухе устойчива. При возрастающем содержании кислорода окрашивается в коричневый и, наконец, в черный цвет. При нагревании на воздухе до 390—900° переходит в Co_3O_4. В соляной, серной и азотной кислотах легко растворима. Мелкораздробленная CoO растворима также и в концентрированном растворе щелочи.

D_4^{18} 6,47. Кристаллизуется по типу *B*1 (тип. NaCl). Теплота образования —57,5 *ккал*.

Литература. Le Blanc M., Moebius E., Z. phys. Chem., (A) **142**, 151 (1929).

ЗАКИСЬ-ОКИСЬ КОБАЛЬТА [ОКИСЕЛ КОБАЛЬТА (II, III)]

Co_3O_4

Для получения этого препарата карбонат кобальта нагревают в течение 1 часа до 700°.

При этом необходимо производить анализ на активный кислород (обработка соляной кислотой и определение по Бунзену).

Другие методы получения. Co_3O_4 можно получить путем нагревания $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в тигле в течение 1 часа до 700° (J. A. Hedvall, T. Nilson, loc. cit.), а также путем нагревания CoO на воздухе до 700° [L. Wöhler, O. Balz, Z. Elektrochem., **27**, 406 (1921)].

Свойства. Мол. вес 240,82. Черно-серый порошок. На воздухе при 905—925° переходит в CoO. Крупнокристаллический Co_3O_4 растворяется только в концентрированной серной кислоте, тонкоизмельченный, медленно растворяется в кислотах.

$D_{\text{пикно}}$ 6,073. Кристаллизуется по типу *H*11 (тип шпинели). Теплота образования — 206,1 *ккал*.

Литература. Hedvall J. A., Nilson T., Z. anorg. Chem., **205**, 425 (1932).

ГИДРАТ ОКИСИ КОБАЛЬТА

CoO(OH)

$$\underset{(\cdot 6H_2O)}{Co(NO_3)_2} + 3KOH + {}^1/_2Br_2 = CoO(OH) +$$
$$291{,}08 \qquad 168{,}33 \qquad 79{,}92 \qquad 91{,}95$$
$$+ \underset{202{,}22}{2KNO_3} + \underset{119{,}02}{KBr} + H_2O$$

Раствор 56 *г* КОН в 300 *мл* воды приливают при помешивании по каплям к раствору 90 *г* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 1300 *мл* воды, содержащему 12 *мл* брома. Образовавшийся осадок через 3 часа оседает на дно. Его промывают 4 раза по методу декантации каждый раз 5 *л* воды, не содержащей двуокиси углерода. Если при дальнейшем добавлении промывной воды наступает пептизация осадка, то его отфильтровывают через мембранный фильтр по Жигмонди, отсасывают осадок досуха и взмучивают его в 5 *л* воды, не содержащей двуокиси углерода. После этого производят тем же методом фильтрование и осадок высушивают в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4.

Все операции, например осаждение, декантация и фильтрование, должны проводиться в атмосфере, не содержащей двуокиси углерода. После высушивания в вакуум-эксикаторе эта предосторожность является излишней.

Другие методы получения. CoO(OH) можно получить путем окисления воздухом раствора $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, содержащего едкий натр [W. Feitknecht, W. Bédert, Helv. chim. Acta, **24**, 683 (1941)], а также

путем осаждения $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ действием КОН (G. F. Hüttig, R. Kassler, loc. cit.).

Необходимо проводить общий анализ на кобальт (электролитическим путем), на воду, двуокись углерода и на активный кислород путем обработки соляной кислотой и определением его содержания по Бунзену. CoO(OH) применяют в качестве катализатора при реакциях окисления.

Свойства. Черный порошок. В вакууме при 148—150° переходит в Co_3O_4. В соляной кислоте растворим с выделением хлора, трудно растворим в HNO_3 и в H_2SO_4. Едкие щелочи и аммиак на CoO(OH) не действуют. Растворение в органических кислотах, например, в щавелевой и винной сопровождается восстановлением. $D_{пикном.}$ 4,29—4,90.

Литература. Hüttig G. F., Kassler R., Z. anorg. Chem., **184**, 279 (1929).

ГИДРАТ ЗАКИСИ КОБАЛЬТА

$Co(OH)_2$

$$Co(NO_3)_2 + 2KOH = Co(OH)_2 + 2KNO_3$$

$(\cdot 6H_2O)$			
291,08	112,22	92,96	202,22

$Co(OH)_2$ РОЗОВОГО ЦВЕТА

К раствору 40 *г* КОН в 500 *г* воды, температуру которого поддерживают на уровне 0°, добавляют по каплям при сильном встряхивании раствор 40 *г* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 1000 *г* воды, также охлажденной до 0°. Первоначально синий цвет осадка очень быстро переходит в розовый. Осадок промывают методом декантации водой, не содержащей двуокиси углерода и кислорода, до тех пор, пока нельзя будет обнаружить в промывных водах присутствия ионов K^+ и NO_3^-. После этого осадок отфильтровывают и высушивают в эксикаторе над 50%-ной H_2SO_4.

Осаждение, промывание, фильтрование и высушивание производят в атмосфере, не содержащей кислорода и двуокиси углерода, так как $Co(OH)_2$ легко окисляется (см. методику, описанную в гл. I).

Общий анализ. Определение кобальта производят электролитическим методом, определение воды и двуокиси углерода—обычными методами.

Свойства. Розово-красный порошок. В вакууме при 168° переходит в $CoO + H_2O$. В результате окисления получаются высшие окислы кобальта. Легко растворяется в кислотах, не растворяется в разбавленных едких щелочах, заметно растворяется в NH_4OH. D_4^{15} 3,597. Кристаллизуется по типу *C*6. Теплота образования —63,4 *ккал*.

Литература. Hüttig G. F., Kassler R., Z. anorg. Chem., **187**, 16 (1930).

$Co(OH)_2$ СИНЕГО ЦВЕТА

0,1 *M* раствор соли кобальта, содержащий около 1% глюкозы, осаждают небольшим избытком NaOH. Осадок без доступа воздуха промывают сначала смесью спирта с водой, затем смесью ацетона с водой и, наконец, чистым ацетоном, после чего осадок высушивают. Образуется $Co(OH)_2$ синего цвета; это вещество очень легко изменяет при высушивании свою окраску вследствие окисления.

Для получения незначительных количеств можно применить также и следующий метод. 5 *мл* 0,1 *M* раствора соли кобальта, охлажденной до 0°, обрабатывают в небольшой конической колбе, 5,2 *мл* 0,2 н. раствора NaOH, не содержащего карбоната и охлажденного до 0°. Смесь с осадком тотчас же переносят в глубокоохлажденную смесью льда с NaCl пробирку центрифуги и в ней замораживают. Когда после извлечения пробирки из охлаждающей смеси замерзший раствор вместе с осадком отделится от стенок пробирки, получившуюся лепешку измельчают в фарфоровой ступке и оттаивают в пробирке центрифуги с добавлением 25%-ного спирта. После этого осадок быстро отделяют центрифугированием и промывают два раза охлажденной смесью ацетона с водой и, наконец, чистым ацетоном. Оставшийся на синем осадке ацетон испаряют в вакууме.

Свойства. Синий порошок. Кристаллизуется по типу, близкому к типу *C*6 с «двуслойной решеткой».

Литература. Feitknecht W., Helv. chim. Acta, **21**, 766 (1938), а также частное сообщение.

СЕРНИСТЫЙ КОБАЛЬТ (СУЛЬФИДЫ КОБАЛЬТА)

CoS, CoS_2, Co_3S_4, Co_9S_8

α-CoS

$$Co(NO_3)_2 + H_2S = CoS + 2HNO_3$$

$(\cdot 6H_2O)$			
291,08	*22,1 л*	91,01	126,04

Осаждение проводят так же, как и при получении α-NiS. Осадок высушивают в течение 90 час. при медленном повышении температуры от 100 до 540°. Сульфид, высушенный при 300°, обладает пирофорными свойствами.

Применяется в качестве катализатора при гидрировании органических соединений под высоким давлением.

Свойства. Черный порошок, растворимый в соляной кислоте. На воздухе образуется Co(OH)S. По данным рентгеноскопического исследования, аморфен. Теплота образования —21,71 *ккал*.

Литература. Dönges E., Z. anorg. Chem., **253**, 346 (1947).

β-CoS

$$Co + S = CoS$$

58,94	32,07	91,01

Тонкоизмельченный кобальт смешивают с тонкоизмельченной серой в стехиометрическом соотношении, согласно приведенному выше уравнению; смесь нагревают в эвакуированной запаянной кварцевой трубке в течение 2—3 суток при 650° и затем закаляют в холодной воде.

Необходимо производить определение содержания кобальта и серы. β-CoS применяют в качестве катализатора при гидрировании органических соединений.

Другой метод получения. β-CoS можно получить путем осаждения из подкисленного уксусной кислотой 1 н. раствора $CoCl_2$ действием H_2S. Обработку осадка проводят так же, как в случае α-CoS.

Свойства. Серый порошок. В кислотах растворим; длительным нагреванием при 200° превращается в более сложно построенную модификацию. Т. пл. 1135°. $D_{пикном.}$ 5,45. Кристаллизуется по типу *B*8. При составе, соотвествующем целочисленной формуле $CoS_{1,0}$, неоднороден. Состав фазы CoS фактически соответствует формулам $CoS_{1,04}$—$CoS_{1,13}$.

Литература. Lundquist D., Westgren A., Z. anorg. Chem., **239**, 85 (1938); Dönges E., ibid., **253**, 346 (1947).

CoS_2

I. $$Co + 2S = CoS_2$$
$$58{,}94 \quad 64{,}13 \quad 123{,}07$$

Порошки кобальта и серы смешивают в стехиометрическом соотношении в соответствии с приведенным выше уравнением и обрабатывают затем так, как было указано для β-CoS. II. CoS_2 можно получить при действии H_2S на комплексные соединения кобальта (III). $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ или $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ обрабатывают сухим H_2S, не содержащим водорода. Температуру в течение 1 часа повышают до 600—630° и поддерживают затем на таком же уровне в течение дальнейших 2 час. До 200° продукт охлаждают в токе H_2S, а после этого вытесняют H_2S сухим CO_2 и дают продукту охладиться. Продукт реакции чувствителен к действию воздуха. Его нагревают с некоторым количеством серы в запаянной трубке в течение 1 дня до 750°, после чего избыток серы удаляют по окончании реакции при помощи CS_2.

Необходимо производить определение содержания кобальта и серы.

Применяется в качестве катализатора в органических синтезах.

Свойства. Серо-черный кристаллический порошок. При нагревании без доступа воздуха выделяет серу. Не поддается действию щелочей, а также кислот, не обладающих окислительной способностью.

D 4,269; кристаллизуется по типу *C*2.

Литература. I. Lundquist D., Westgren A., Z. anorg. Chem., **239**, 85 (1938).

II. Hülsmann O., Biltz W., Z. anorg. Chem., **224**, 73 (1935).

Co_3S_4 (кристаллизуется по типу *H*11) и **Co_9S_8** (кристаллизуется в кубической системе) можно получить по методу, описанному для β-CoS, путем нагревания стехиометрической смеси порошков кобальта и серы в эвакуированной кварцевой запаянной трубке до 650° (D. Lundquist, A. Westgren, loc. cit).

СУЛЬФАТ КОБАЛЬТА (III)

$Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Раствор $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (281,11) в серной кислоте подвергают при 0° анодному окислению.

В пористый глиняный стакан емкостью 120 *мл* наливают раствор 24 *г* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в 75 *мл* теплой 8 н. H_2SO_4; в него же помещают цилиндрический анод из платины (высотой 4 *см*, шириной 12 *см*). Подводку тока осуществляют при помощи припаянной платиновой проволоки. Вокруг глиняного стакана помещают в качестве катода медный цилиндр высотой 8 *см* с подводкой к нему тока. В качестве католита служит 8 н. H_2SO_4. Весь электролизер охлаждают льдом и водой. После охлаждения анолита до 30° начинают электролиз и продолжают его в течение ~ 12 час.

Вязкую темносинюю суспензию быстро отфильтровывают через стеклянный фильтр и высушивают, размазывая осадок платиновым шпателем по глиняной тарелке.

Другой метод получения. Тот же препарат можно получить, пропуская фтор в охлажденный льдом раствор 24 *г* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в 150 мл. 8 н. H_2SO_4 [F. Fichter, H. Wolfmann, Helv. chim. Acta, **9**, 1093, (1926)].

Свойства. Мол. вес 730,35. Сине-зеленые блестящие листочки. Ледяной водой разлагается быстро с выделением кислорода и с образованием $CoSO_4$. Разбавленная H_2SO_4 образует раствор зеленого цвета устойчивый в продолжение нескольких суток. Едкие щелочи осаждают CoO(OH). В сухой атмосфере при нагревании быстро разлагается с образованием сначала бурого, а потом красноватого порошка. Препарат представляет собой сильный окислитель.

Литература. Müller E., Elektrochem. Praktikum, 5. Aufl., S. 218, Leipzig, 1940.

РИНМАНОВА ЗЕЛЕНЬ

Ринманову зелень получают путем нагревания смеси ZnO (81,38) с CoO (74,94).

ZnO и CoO (или также оксалат кобальта) перемешивают таким образом, чтобы на 1 *г* CoO приходилось около 5,2 *г* ZnO; затем примешивают еще полуторное по весу количество KCl и нагревают смесь в течение нескольких часов в платиновом тигле приблизительно до 1100°. По охлаждении от массы отмывают водой KCl и остаток высушивают. Без добавления KCl образуется при охлаждении на воздухе Co_3O_4. При охлаждении в инертной атмосфере добавление KCl излишне.

Свойства. Зеленый кристаллический порошок. В соляной кислоте или едком натре растворение сопровождается разложением. Кристаллизуется в виде смешанных кристаллов ZnO и CoO.

Литература. Hedvall J. A., Z. anorg. Chem., 86, 201 (1914); **96**, 71 (1916); **205**, 425 (1932).

АЛЮМИНАТ КОБАЛЬТА

$CoAl_2O_4$

$$CoO + Al_2O_3 = CoAl_2O_4$$
$$74{,}94 \quad 101{,}94 \quad 176{,}88$$

К смеси взятых в стехиометрических количествах CoO и Al_2O_3 добавляют полуторное весовое количество KCl и нагревают смесь в фарфоровом тигле приблизительно до 1100°. После охлаждения массу измельчают и кипятят с водой до тех пор, пока не исчезнет реакция на ион хлора. Наконец, массу высушивают при 60° в сушильном шкафу.

Синоним. Тенарова синь.

Свойства. Т. пл. 1700—1800°. Хлор, минеральные кислоты и едкие щелочи не действуют на тенарову синь. Она разлагается при сплавлении с $KHSO_4$ и при нагревании с H_2SO_4 в запаянной трубке при 200°. D_4^{18} 4,37. Кристаллизуется по типу *H*11 (тип шпинели).

Литература. Hedvall J. A., Z. anorg. Chem., **92**, 305 (1915); **96**, 72 (1916).

НИТРАТ ГЕКСАММИНКОБАЛЬТА (III)

$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3HNO_3 = [Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3HCl$$
$$267{,}49 \quad 189{,}06 \quad 347{,}15 \quad 109{,}41$$

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ растворяют в точно достаточном для этого количестве воды и осаждают разбавленной азотной кислотой. Осадок промывают разбавленной азотной кислотой до исчезновения следов соляной кислоты и затем хорошо отмывают 90%-ным спиртом от кислоты.

Свойства. Желтые тетрагональные призмы. Растворимость в воде в молях на 1 *л*: (0°) 0,0202; (20°) 0,052; (30°) 0,0704.

D_4^{25} 1,804. Кристаллизуется в тетрагональной системе.

Литература. Jörgensen S. M., Z. anorg. Chem., **17**, 457 (1898).

АМИД КОБАЛЬТА (III)

$Co(NH_2)_3$

Из раствора $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ в жидком аммиаке при действии KNH_2 осаждают $Co(NH_2)_3$ в виде хлопьевидного осадка

$$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3KNH_2 = Co(NH_2)_3 + 6NH_3 + 3KNO_3$$
$$347{,}15 \quad 165{,}39 \quad 107{,}03 \quad 102{,}18 \quad 303{,}33$$

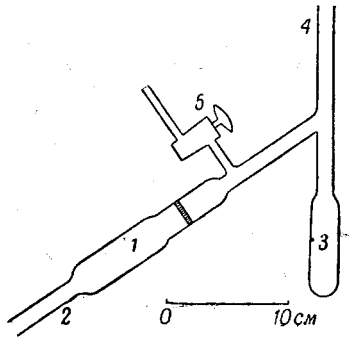
Для этого синтеза необходимо пользоваться азотом, хорошо очищенным от следов кислорода (см. стр. 232 и сл.), который, кроме того, еще пропущен через промывную склянку с концентрированным раствором KOH, через осушительную колонку с твердым KOH и через две U-образные трубки с P_2O_5. Ток азота проходит затем через распределительную трубку и отсюда через краны поступает в различные реакционные сосуды и вспомогательные приборы, например в трубочки для перенесения и хранения препарата. Ответвление, снабженное ртутным клапаном, защищает от недопустимого высокого избыточного давления азота.

Затем для синтеза необходимо иметь ток самого чистого NH_3, который может быть, например, взят из запасного баллона, содержащего одновременно небольшое количество металлического натрия. NH_3 пропускают через хлоркальциевую трубку, содержащую $NaNH_2$, и через не слишком мелкопористый стеклянный фильтр для задержки захваченных током газа твердых частиц. Кроме того, имеются ответвления к ртутному манометру и к крану для выравнивания давления. Эта аммиачная часть установки должна выдерживать давление приблизительно 10 *атм*, а поэтому не должна иметь никаких притертых частей и может быть снабжена лишь немногими и притом особенно надежными кранами. Ток NH_3 также подводят к упомянутой выше распределительной трубке.

Реакция протекает в выдерживающем большое давление толстостенном приборе, изображенном на рис. 289. Этот прибор и другие вспомогательные приборы можно присоединять при помощи подвижных свинцовых трубок или волнистых томпаковых трубок к трубке, служащей для распределения газов, и таким образом их можно по желанию соединять либо с током азота, либо с током NH_3 и при этом немного изменять их положение.

В токе азота сначала нагревают части прибора, выдерживающие повышенное давление, затем через трубку *1* на стеклянный пористый фильтр помещают при помощи воронки для наполнения 1,5—2 *г* $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$, после чего в суженной части *2* трубку запаивают. Затем в реакцион

ный сосуд *3* вносят несколько миллиграммов платиновой черни и необходимое для проведения реакции количество металлического калия (3 моля калия на 1 моль $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ плюс 5% избытка калия) запаивают в узкой трубке *4*, закрывают кран для пропускания азота и открывают вентиль баллона с NH_3. Когда манометр у подводки газообразного NH_3 покажет давление около 4 *атм*, вентиль закрывают и NH_3 выпускают наружу через кран для выравнивания



Р и с. 289. Прибор для нагревания амида кобальта при высоком давлении.

1—трубка со стеклянным фильтром; *2*—суженная отпаиваемая часть трубки; *3*—реакционный сосуд; *4*—точка запаивания реакционного сосуда; *5*—кран.

давления. Эту манипуляцию повторяют три раза для удаления из прибора азота. После этого NH_3 перегоняют в охлажденный смесью льда с NaCl реакционный сосуд *2* путем полного вывёртывания вентиля аммиачного баллона до тех пор, пока сосуд на три четверти не наполнится жидким аммиаком. После этого кран *5* закрывают и трубку *1* охлаждают таким образом, чтобы NH_3 из сосуда *3* перегнался в сосуд *1*. Выделяющийся при взаимодействии калия с NH_3 водород время от времени выпускают путем осторожного открывания крана *5*, а также через кран для выравнивания давления аммиачной установки. После вступления всего калия в реакцию и после растворения всего $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ раствор KNH_2 отфильтровывают в трубку путем соответствующего наклонения прибора и охлаждения этой трубки, причем одновременно для лучшего перемешивания смесь в приборе взбалтывают. После этого реакционный сосуд *3* охлаждают и таким образом в нем конденсируют аммиак. Жидкий аммиак переливают в сосуд *1*. Это повторяют 3 раза для того, чтобы ввести в реакцию весь KNH_2. В течение 6 час. реакционную смесь оставляют при частом встряхивании и охлаждении льдом в сосуде *1*; затем её отфильтровывают в сосуд *3*, причем образовавшийся осадок собирают на стеклянном фильтре. Из сосуда *3* аммиак снова конденсируют в сосуде *1*, встряхивают и снова отфильтровывают в сосуд *3*. После десятикратного повторения этой манипуляции осадок оказывается совершенно очищенным от примеси KNO_3. После этого аммиак выпускают, открывая кран *5*, а также через кран для выравнивания давления аммиачной установки. Затем в реакционный сосуд пропускают азот, устанавливают этот сосуд кверху дном и вскрывают его, отламывая запаянный в суженной части *2* конец. При помощи загнутого никелевого шпателя амид раздавливают на стеклянном фильтре и переносят его через открытый конец трубки *1* в токе азота в прибор для его дальнейшего использования или в сосуд для хранения, как это показано на рис. 54. Через эту трубочку для хранения также должен быть пропущен высокоочищенный азот и после помещения в него амида она должна быть закрыта соответствующим притертым колпачком. При охлаждении снаружи льдом через нее пропускают азот над находящимся в трубочке для хранения амидом до тех пор, пока этот амид не перестанет выделять аммиак.

Анализ. Без доступа воздуха $Co(NH_2)_3$ помещают в стеклянные шарики, которые запаивают. Содержание NH_3 определяют путем добавления к амиду KOH и отгонки вытесняемого NH_3 в заранее подготовленное количество кислоты. Содержание кобальта определяют путем растворения в сернистой кислоте выпавшего при обработке раствором едкого кали осадка $Co(OH)_3$ и электроаналитического определения кобальта. Испытание на присутствие нитрат-иона производится при помощи реакции с дифениламином.

Свойства. Шоколадно-коричневый порошок, иногда пирофорный. В разбавленных кислотах растворяется с образованием раствора буро-красного цвета, в холодной воде—с образованием раствора коричневого цвета. Из слегка мутной жидкости выделяется постепенно коричнево-черная гидроокись кобальта (III). В вакууме при 40—50° образуется CoN.

Литература. Schmitz-Dumont O., Pilzecker J., Piepenbrink H. F., Z. anorg. Chem., 248, 175 (1941).

НИТРИДЫ КОБАЛЬТА

Co_2N

$$2Co + NH_3 = Co_2N + 1^1/_2H_2$$
$$117{,}88 \quad 22{,}1\ л \quad 131{,}89 \quad 33{,}7\ л$$

В корундовой лодочке восстанавливают в течение 2 час. чистым водородом 10 *мг* Co_3O_4 при 350°. Полученный порошок кобальта затем

нагревают в течение 3 час. при 380° в токе NH_3, который пропускают через трубку со скоростью 22 *см* в секунду. После охлаждения продукт реакции измельчают и обрабатывают снова аммиаком при тех же условиях.

Восстановление и азотирование должны быть закончены в течение одного рабочего дня, так как образующийся при восстановлении Co_3O_4 порошок кобальта отличается пирофорностью. Порошок кобальта, полученный из оксалата кобальта, поддается при описанных условиях лишь частичному азотированию.

Свойства. Серо-черный порошок. На холоду разбавленные кислоты и щелочи лишь медленно взаимодействуют с ним. Концентрированная соляная кислота взаимодействует быстро, концентрированная азотная кислота—бурно. При нагревании также и разбавленные кислоты быстро растворяют Co_2N. При медленном взаимодействии с кислотами количественно образуются соли аммония (необходимо провести анализ!); при бурном разложении часть азота удаляется в виде газообразного азота.

$D_{\text{пикном.}}$ 6,4. Кристаллизуется в виде ромбически деформированных кристаллов гексагональной системы по типу наиболее плотной упаковки атомов металла.

Литература. Juza R., Sachsze W., Z. anorg. Chem., **253**, 45 (1945).

CoN

$$Co(NH_2)_3 = CoN + 2NH_3$$
$$107{,}03 \quad 72{,}95 \quad 44{,}2\ л$$

$Co(NH_2)_3$ помещают без доступа воздуха в тензиметр и осторожно разлагают при 40—50°. Образующийся при разложении аммиак поглощают концентрированной серной кислотой. Разложение продолжают до полного выделения NH_3 и образовавшийся CoN переводят без доступа воздуха в стеклянный шарик, который запаивают.

Анализ. Для определения валентности кобальта вещество осторожно нагревают с 2 н. раствором KOH до тех пор, пока больше не будет обнаруживаться присутствие NH_3. Остающуюся синюю жидкость, содержащую суспензию гидроокиси кобальта(III), обрабатывают в склянке с притертой пробкой иодистым KJ и $NaHCO_3$ и осторожно подкисляют. После однодневного стояния выделившийся иод подвергают обратному титрованию раствором $Na_2S_2O_3$.

Свойства. Черный порошок, обладающий пирофорными свойствами. При нагревании с водой и с раствором едкой щелочи выделяется NH_3. При обработке разбавленной H_2SO_4 часть связанного азота выделяется в виде свободного азота.

Другие нитриды. CoN, Co_2N, $CoN_{0,28}$ могут быть получены путем нагревания $Co(NH_2)_3$ в жидком NH_3.

Литература. Schmitz-Dumont O., Broja H., Piepenbrink H. F., Z. anorg. Chem., **253**, 118 (1947).

ФОСФИДЫ КОБАЛЬТА

CoP_3, CoP, Co_2P

Получение фосфидов CoP_3, CoP и Co_2P осуществляют путем нагревания стехиометрических смесей чистого металлического кобальта с красным фосфором в течение 20 час. до 650—700° в запаянных эвакуированных кварцевых трубках. Необходимый для этого порошок металлического кобальта получают путем восстановления CoO или Co_3O_4 водородом при 700°.

$$Co + 3P = CoP_3; \quad Co + P = CoP; \quad 2Co + P = Co_2P$$
$$58{,}94 \quad 92{,}92 \quad 151{,}86 \quad 58{,}94 \quad 30{,}97 \quad 89{,}91 \quad 117{,}94 \quad 30{,}97 \quad 148{,}91$$

Свойства. CoP_3: серо-черный порошок, D_4^{25} 4,26. CoP: серо-черный порошок, D_4^{25} 6,24, кристаллизуется по типу $B21$. Co_2P: серо-черный порошок, D_4^{25} 7,4, кристаллизуется по типу $C23$.

Литература. CoP_3: Biltz W., Heimbrecht M., Z. anorg. Cnem., **241**, 349 (1939).
CoP: Fylking K. E., Ark. Kem. Mineral. Geol., **11** (B) Nr. 48 (1934).
Co_2P: Nowotny H., Z. anorg. Chem., **254**, 31 (1947).

КАРБИД КОБАЛЬТА (ДИКОБАЛЬТКАРБИД)

Co_2C

$$2Co + 2CO = Co_2C + CO_2$$
$$117{,}94 \quad 44{,}8\ л \quad 129{,}95 \quad 22{,}3\ л$$

Тонкораздробленный порошок кобальта, полученный из CoO и водорода при 280—300°, нагревают в течение 550 час. с сухой окисью углерода, не содержащей кислорода (скорость течения газа 0,75 *л* в час) при температуре 220°. Восстановление окиси и получение карбида необходимо проводить последовательно в течение одного рабочего дня, так как порошок кобальта пирофорен. Температуру 220° необходимо поддерживать точно, так как Co_2C разлагается при температуре выше 225°.

Анализ. Анализ производится путем нагревания Co_2C (9,24% C) с водородом при 250°. При этом количественно образуется метан (при этих условиях из свободного углерода CH_4 не образуется).

Свойства. Серый порошок с металлическим блеском. Разлагается выше 225° с выделением кобальта и углерода.

Литература. Bahr H. A., Jessen V., Ber. dtsch. chem. Ges., **63**, 2226 (1930). Hofer J. E. Beebles W. C., J. Am. Chem. Soc., **69**, 893 (1947).

ХЛОРИД ГЕКСАММИНКОБАЛЬТА (III) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

$$4CoCl_2 + 4NH_4Cl + 20\ NH_3 + O_2 =$$

$(\cdot 6H_2O)$
951,88 214,00 340,60 *22,4 л*

$$= 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$
1069,96 36,04

К 240 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и 160 *г* NH_4Cl добавляют 200 *мл* воды. Смесь взбалтывают до тех пор, пока вся она не перейдет в раствор, добавляют 4—5 *г* активированного угля и 500 *мл* концентрированного раствора аммиака и затем пропускают через смесь сильную струю воздуха до тех пор, пока красный раствор не сделается желто-бурым. Пропускаемая струя воздуха не должна быть слишком сильной, так как в противном случае понизится содержание аммиака. Если это случится, то делу может помочь добавление небольшого количества концентрированного раствора аммиака.

Выпавший осадок $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ отфильтровывают вместе с активированным углем и остаток на фильтре растворяют 1—2%-ной соляной кислотой при нагревании. Фильтрование производят еще в горячем состоянии и чистый препарат осаждают путем добавления 400 *мл* концентрированной соляной кислоты и охлаждения до 0°. Отфильтрованный осадок промывают сначала 60%-ным, потом 95%-ным спиртом и высушивают при 80—100°. Выход 85%.

Другой метод получения. Этот же препарат можно также получить из $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и аммиака. [S. M. Jörgensen, Z. anorg. Chem., **17**, 455 (1898)].

Синоним. Лютеохлорид кобальта.

Свойства. Винно-красные или буровато-красные кристаллы. Растворимость в воде: (0°) 0,152; (20°) 0,26; (46,6°) 0,42 моля на 1 *л*. При кипячении с водой образуется $Co(OH)_2$.

D_4^{25} 1,710. Кристаллизуется в моноклинной системе.

Литература. Bjerrum J., Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, p. 241, Kopenhagen, 1941; Bjerrum J., McReynolds J. P., в Fernelius W. C., Inorganic Syntheses II, p. 217, New York—London, 1946.

ХЛОРИД ХЛОРОПЕНТАММИНКОБАЛЬТА (III) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ получают при окислении аммиачного раствора $CoCl_2$. Очистку осуществляют переведением в $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$.

а) СЫРОЙ ПРОДУКТ $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

К отфильтрованному холодному раствору 20 *г* осажденного карбоната кобальта в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты, разбавленной вдвое, приливают смесь 250 *мл* концентрированного раствора аммиака с 50 *г* $(NH_4)_2CO_3$ и 250 *мл* H_2O и окисляют смесь в течение 3 час. путем пропускания воздуха. После добавления 150 *г* NH_4Cl смесь упаривают на водяной бане до состояния кашеобразной массы, добавляют разбавленной соляной кислоты до вытеснения CO_2 и до слабокислой реакции; путем прибавления NH_3 достигают слабощелочной реакции и затем добавляют еще 10 *мл* концентрированного раствора аммиака. После этого жидкость, общий объем которой достигает 400—500 *мл*, нагревают на водяной бане до тех пор, пока вся тетрамминовая соль не исчезнет, после чего обрабатывают смесь 300 *мл* концентрированной соляной кислоты и нагревают в течение $^1/_2$—$^3/_4$ часа на водяной бане; затем при охлаждении выделяется $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Осадок отфильтровывают на нуче и из него отмывают разбавленной вдвое концентрированной соляной кислотой весь NH_4Cl и спиртом всю кислоту. В соли еще сохраняется примесь $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Выход 34,5 *г*.

Литература. Jörgensen S. M., Z. anorg. Chem., **5**, 361 (1894).

б) ОКСАЛАТ АКВОПЕНТАММИНКОБАЛЬТА (III) $[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$

На водяной бане нагревают в конической колбе, покрытой часовым стеклом, при непрерывном взбалтывании 10 *г* растертого в мелкий порошок сырого $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ с 75 *мл* воды и 50 *мл* 10%-ного раствора аммиака до тех пор, пока вся смесь не перейдет в темнокрасный раствор основного хлорида аквопентамминкобальта (III). Смесь отфильтровывают, фильтрат совсем слабо подкисляют щавелевой кислотой и затем для полноты осаждения к нему добавляют еще немного $(NH_4)_2C_2O_4$. Раствору дают немного постоять, отфильтровывают осадок через нуч и промывают его холодной водой. Выход достигает приблизительно 12 *г* сухой соли.

Синоним. Розеооксалат кобальта.

Свойства. Мол. вес 660,36. Кирпично-красные кристаллы. Растворимость в воде (17,5°) 0,0019 моля на 1 *л*.

Литература. Jörgensen S. M., Z. anorg. Chem., **19**, 78 (1899).

в) ЧИСТЫЙ ХЛОРИД ХЛОРОПЕНТАММИНКОБАЛЬТА (III) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

20 *г* $[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ растворяют на холоду в 150 *мл* 2%-ного раствора аммиака, отфильтровывают от нерастворимого $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ (лютеооксалат) и осаждают фильтрат на холоду разбавленной соляной кислотой. Осадившийся $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ отфильтровывают, последовательно промывают спиртом, абсолютным спиртом и эфиром и высушивают на воздухе.

Указанный Йёргенсеном метод очистки не приводит к получению совершенно чистого $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

Анализ. Для определения характера загрязняющих примесей необходимо определить содержание хлор-иона и общее содержание хлора.

Синоним. Хлоропурпуреохлорид кобальта.

Свойства. Мол. вес 250,47. Рубиново-красные кристаллы. Растворимость в воде (0°) 0,0089; (25°) 0,0225; (50°) 0,040 моля на 1 *л*. Присутствие соляной кислоты понижает растворимость: в 10%-ной соляной кислоте (25°) она составляет 0,00067 моля на 1 *л*. При кипячении нейтрального водного раствора происходит разложение с выделением $Co(OH)_2$. При нагревании до более высоких температур образуется $CoCl_2$.

D_4^{25} 1,783. Кристаллизуется в виде ромбических бипирамид.

Литература. Garrick F. J., Z. anorg. Chem., 224, 27 (1935).

ХЛОРИД НИТРОПЕНТАММИНКОБАЛЬТА (III) $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$

$$\underset{250,46}{[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2} + \underset{69,01}{NaNO_2} = \underset{261,01}{[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2} + \underset{58,46}{NaCl}$$

В конической колбе, покрытой часовым стеклом, растворяют 20 *г* $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ при нагревании на водяной бане и при частом взбалтывании в смеси 200 *мл* воды и 50 *мл* 10%-ного раствора аммиака. Смесь фильтруют, охлаждают фильтрат, слабо подкисляют его разбавленной соляной кислотой, добавляют 25 *г* кристаллического $NaNO_2$ и нагревают на водяной бане до тех пор, пока первоначально образовавшийся красный осадок не перейдет вполне в раствор. К холодному буро-желтому раствору, из которого в большом количестве выделяются кристаллы, добавляют (сначала осторожно) 250 *мл* концентрированной соляной кислоты, затем после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают сначала концентрированной соляной кислотой, разбавленной вдвое, затем отмывают спиртом кислоту до конца и высушивают на воздухе. Выход 17 *г*.

Синоним. Ксантохлорид кобальта.

Свойства. Буро-желтые кристаллы. Растворимость в воде: (20°) 0,11 моля в 1 *л* раствора; в горячей воде еще более значительная. При нагревании до 210° разлагается. D_4^{25} 1,804. Кристаллизуется в моноклинной системе.

Литература. Jörgensen S. M., Z. anorg. Chem., 17, 463 (1898).

ХЛОРИД НИТРИТОПЕНТАММИНКОБАЛЬТА (III) $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$

$$\underset{250,46}{[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2} + \underset{69,01}{NaNO_2} = \underset{261,01}{[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2} + \underset{58,46}{NaCl}$$

10 *г* $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ растворяют при нагревании и взбалтывании в смеси 150 *мл* воды и 25 *мл* 10%-ного аммиака. Раствор фильтруют, охлаждают, точно нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, добавляют 25 *г* кристаллического $NaNO_2$ и после растворения последнего добавляют еще 10 *мл* разбавленной вдвое концентрированной соляной кислоты. Образовавшемуся осадку дают в течение нескольких часов при охлаждении водой постоять в маточном растворе; затем его отфильтровывают и промывают холодной водой и спиртом.

Синоним. Изоксантохлорид кобальта.

Свойства. Коричнево-красный кристаллический порошок, растворимый в воде в 4 раза хуже, чем хлорид нитропентамминкобальта. При стоянии переходит через несколько недель в изомерную форму, быстрее — после обработки 10%-ного водного раствора равным объемом концентрированной соляной кислоты.

Литература. Jörgensen S. M., Z. anorg. Chem., 5, 168 (1894).

СУЛЬФАТ КАРБОНАТОТЕТРАММИНКОБАЛЬТА(III) $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3H_2O$

К водному раствору $CoSO_4$ добавляют $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4OH и окисляют раствор в токе воздуха.

20 *г* осажденного карбоната кобальта растворяют в точно необходимом для этого количестве разбавленной серной кислоты, приливают прозрачный раствор (около 100 *мл*) к раствору 100 *г* $(NH_4)_2CO_3$ в 500 *мл* воды и 250 *мл* концентрированного аммиака и пропускают через раствор в течение 2—3 час. воздух. После полного окисления кроваво-красный раствор упаривают на водяной бане при многократном добавлении кусочков $(NH_4)_2CO_3$ до 300 *мл*, отфильтровывают, упаривают его дальше до

200 *мл* и дают раствору охладиться. При этом выкристаллизовывается $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3H_2O$ в виде красных призм. Маточный раствор сливают, отфильтровывают и осадок промывают один раз насыщенным раствором, полученным из небольшой доли осадка. Дальнейшее упаривание маточного раствора с добавлением $(NH_4)_2CO_3$ может дать еще дополнительное количество соли. Выход 32 *г*.

Свойства. Мол. вес 524,26. Гранатово-красные призмы. Водный раствор разлагается при стоянии на свету. При взаимодействии с разбавленной H_2SO_4 образуется $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$ (розеосульфат тетрамминкобальта). Над концентрированной H_2SO_4 препарат выделяет всю воду.

$D_{\text{пикном}}$ 1,882. Кристаллизуется в виде бипирамид ромбической системы.

Литература. J ö r g e n s e n S. M., Z. anorg. Chem., 2, 281 (1892).

ХЛОРИД ДИХЛОРОТЕТРАМИНКОБАЛЬТА (III) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

Устойчивыми являются две изоморфные формы: 1,2—дихлоро-*цис*- и 1,6-дихлоро-*транс*-соединение.

ХЛОРИД-(*цис*)-1,2-ДИХЛОРОТЕТРАМИНКОБАЛЬТА (III)

При окислении воздухом аммиачного раствора $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, к которому добавлен $NaNO_2$, образуется $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_2$. При обработке соляной кислотой эта соль может быть превращена в дихлорсоединение.

Через раствор 20 *г* $NaNO_2$ и 20 *г* $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ в 200 *мл* 20%-ного аммиака пропускают в течение 5 час. воздух. Фиолетовый раствор сильно упаривают при соответствующем добавлении твердого $NaHCO_3$ и после охлаждения осаждают большим избытком спирта комплексное соединение. Выделившийся осадок отфильтровывают на нуче, промывают смесью спирта с эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе. Этот осадок представляет собой нитрит *цис*-динитротетрамминкобальта (III), который очень легко подвергается гидролизу и не содержит примеси *транс*-соединения.

Цис-нитрит добавляют небольшими порциями к концентрированной соляной кислоте, температуру которой поддерживают на уровне —10°. Хлорид при этом образуется с теоретическим выходом.

Синоним. Хлоровиолеохлорид кобальта.

Свойства. Мол. вес 242,45. Фиолетовые иглы. Растворим в воде; при 60° выделяет кристаллизационную воду. Очень неустойчив.

Литература. D u v a l C., C. R., **182**, 636 (1926).

Для получения хлорида *транс*-1,6-дихлоротетрамминокобальта (III) сначала приготовляют соль $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ и после этого ее раствор в серной кислоте осаждают концентрированной соляной кислотой.

СУЛЬФАТ ДИАКВОТЕТРАМИНКОБАЛЬТА (III) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$

Эта соль образуется при обработке $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3H_2O$ разбавленной серной кислотой. 5 *г* чистого $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3H_2O$ растворяют в 100 *мл* холодной воды и в 10 *мл* разбавленной H_2SO_4; при этом выделяется двуокись углерода. Из прозрачного раствора осаждают осадок небольшими порциями спирта, составляющими всего 50—60 *мл*. Этот осадок отфильтровывают, промывают для удаления кислоты 50%-ным спиртом и высушивают на воздухе. Выход 6,2 *г* (теоретически—6,37 *г*).

Свойства. Мол. вес 674,91. Красные квадратные призмы; над серной кислотой выделяют кристаллизационную воду. Растворимость (22°) 0,175 моля на 1 *л*.

Литература. J ö r g e n s e n S. M., Z. anorg. Chem., 2, 296 (1892).

ХЛОРИД *транс*-1,6-ДИХЛОРОТЕТРАМИНКОБАЛЬТА (III)

10 *г* $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ растворяют в 50 *мл* холодной концентрированной H_2SO_4, ставят колбу после 24-часового стояния на лед и затем добавляют при легком с перерывами взбалтывании медленно по каплям 50 *мл* концентрированной соляной кислоты. Через 48 час. выделяется *транс*-соль. Колбу устанавливают в косом положении, тщательно декантируют жидкость после оседания осадка, добавляют разбавленной соляной кислоты, отфильтровывают на нуче и отмывают осадок разбавленной соляной кислотой для удаления следов серной кислоты. Затем осадок отмывают спиртом от кислоты. Выход 7,25 *г* (теоретически 7,53 *г*).

Синоним. Хлоропразеохлорид кобальта.

Свойства. Мол. вес 251,46. Блестящие зеленые кристаллы. При 100° в течение 1—2 час. кристаллизационная вода улетучивается. Растворимость (0°) 0,0141 моля на 1 *л* воды; в растворе происходит гидратация с образованием $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_2$.

Транс-соединение более устойчиво, чем *цис*-соединение.

D_4^{25} 1,860.

Литература. J ö r g e n s e n S. M., Z. anorg. Chem., **14**, 404 (1897).

БРОМИД ТРИЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТА (III)

$(Co\ en_3)Br_3$

При получении этого соединения из соли кобальта, этилендиамина и NaBr сначала образуется рацемат активных форм $[Co\ en_3]Br_3$. Этот рацемат можно затем разделить при помощи винной кислоты на *d*- и *l*-тартрат и далее превратить в *d*- и *l*-бромид.

а) РАЦЕМИЧЕСКИЙ БРОМИД ТРИЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТА (III) $[Co\ en_3]Br_3 \cdot 3H_2O$

10 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 150 *г* 10%-ного водного раствора этилендиамина окисляют путем многочасового пропускания воздуха, бурый раствор подкисляют затем соляной кислотой, упаривают его до кристаллизации, растворяют кристаллическую массу в воде и добавляют к раствору некоторое количество NH_4NO_3. После этого в осадок выпадает 1,6-$[Co\ en_2Cl_2]NO_3$. Осадок отфильтровывают и к фильтрату добавляют NaBr. $[Co\ en_3]Br_3 \cdot 3H_2O$ выделяется в совершенно чистом виде.

Свойства. Мол. вес 533,04. Желтые иголочки. Т. пл. 271°. Растворимость в воде (16°) 4,33 *г* безводной соли в 100 *г* раствора.

D_4^{25} 1,845.

б) РАСЩЕПЛЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ВИННОЙ КИСЛОТЫ

100 *г* $[Co\ en_3]Br_3 \cdot 3H_2O$ растворяют в воде, обрабатывают вычисленным на 2 атома брома количеством тартрата серебра (68,3 *г*), подвергают смесь кипячению и отфильтровывают выделившийся AgBr. AgBr экстрагируют кипящей водой до тех пор, пока вода не перестанет окрашиваться в желтый цвет, и вытяжку присоединяют к фильтрату. Раствор упаривают, дают ему охладиться и отфильтровывают выделившийся *d*-тартрат. Маточный раствор концентрируют дальше, причем сначала получают еще некоторое количество *d*-тартрата, который отделяют от раствора. Затем весь раствор затвердевает в виде студенистой массы, состоящей из *l*-тартрата, в небольшой степени еще загрязненного примесью *d*-тартрата.

в) БРОМИД-ТАРТРАТ *d*-ТРИЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТА (III) $[Co\ en_3]Br(d\text{-}C_4H_4O_6) \cdot 5H_2O$

Полученные по п. «б» кристаллы *d*-тартрата перекристаллизовывают из чистой воды. Быстрое охлаждение способствует образованию игол с шелковым блеском, которые при стоянии под маточным раствором через 1—2 часа исчезают и уступают место плотным пластинчатым кристаллам.

Свойства. Мол. вес 557,31. Светложелтые иголочки, соответственно, темножелтые пластинки. Вращательная способность (1%-ного раствора; *l*-10 *см*): $[\alpha]_D$+98°; $[M]_D$+555°.

г) БРОМИД *d*-ТРИЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТА (III) *d*-$[Co\ en_3]Br_3 \cdot 2H_2O$

d-$[Co\ en_3]Br(C_4H_4O_6) \cdot 5H_2O$ растирают с теплой концентрированной бромистоводородной кислотой и раствор отфильтровывают. При стоянии выделяются крупные гексагональные таблички (кислый бромид?), которые при перекристаллизации из воды образуют столбчатые кристаллы *d*-бромида.

Свойства. Мол. вес 515,02. Желтые столбчатые кристаллы, которые легче растворяются в воде, нежели рацемический бромид.

D_4^{25} 1,971. Вращательная способность (1%-ного раствора; *l*-10 *см*): $[\alpha]_D$+117°; $[M]_D$+602°.

Кристаллизуется в виде дитетрагональных бипирамид.

д) БРОМИД *l*-ТРИЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТА (III) *l*-$[Co\ en_3]Br_3 \cdot 2H_2O$

Студенистый *l*-бромид-тартрат растирают с теплой бромистоводородной кислотой. Раствор отфильтровывают от выделившегося труднорастворимого рацемического бромида-тартрата. При стоянии из фильтрата выкристаллизовывается *l*-бромид, который может быть перекристаллизован из горячей воды.

Свойства. Мол. вес 515,02. Желтоватые кристаллы, легче растворимые в воде, чем рацемический бромид. Вращательная способность (1%-ного раствора; *l*-10 *см*): $[\alpha]_D$—115°; $[M]_D$—592°.

При взаимодействии с AgCl или с $AgNO_3$ может быть получен соответствующий хлорид или нитрат.

Литература. а—д: W e r n e r A., Ber. dtsch. chem. Ges., 45, 121 (1912).

СУЛЬФАТ ДЕКААММИН-μ-ПЕРОКСОКОБАЛЬТА-(III)-КОБАЛЬТА (IV)

$[(NH_3)_5Co^{III}(O_2)Co^{IV}(NH_3)_5](SO_4)_2 \cdot SO_4H \cdot 3H_2O$

Получение этого препарата осуществляется путем окисления аммиачного раствора смеси $CoSO_4 + (NH_4)_2SO_4$.

0,5 *л* 1 *М* раствора $(NH_4)_2SO_4$, 1 *л* концентрированного раствора аммиака, 1 *л* воды, 0,5 *л* 1 *М* раствора $CoSO_4$, 0,5 *л* 1 *М* раствора H_2O_2 и 0,5 *л* 1 *М* раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ смешивают в приведенной последовательности через промежутки времени приблизительно по 10 сек., причем после каждого добавления жидкость

сильно встряхивают. После прибавления последнего реагента смесь оставляют стоять в течение 10—15 мин. Главную часть стоящего над осадком раствора сливают сифоном, отфильтровывают осадок на нуче, промывают его разбавленным раствором аммиака, затем спиртом и отсасывают досуха. Сырой продукт (50—70 *г*) растворяют как можно быстрее в 25-кратном количестве 2 н. H_2SO_4 при нагревании до 80—85°, тотчас же фильтруют и дают спокойно постоять в течение 1 дня. Таким образом получают 30—50 *г* чистого продукта.

Анализ: $2[Co_2(NH_3)_{10}O_2]^{5+} + 2O\ H^+ + As^{3+} = 2O_2 + 4Co^{2+} + 2ONH_4^+ + As^{5+}$.

В сернокислом растворе пробу восстанавливают действием трехвалентного мышьяка. Выделившийся кислород улавливают вместе с двуокисью углерода в азотометре над концентрированным раствором КОН. В части раствора оттитровывают обратно раствором $Ce(SO_4)_2$ и ферроином избыток трехвалентного мышьяка, в другой части раствора определяют кобальт путем осаждения 8-оксихинолином и титрования раствором $KBrO_3$.

Свойства. Мол. вес 663,44. Серо-черные блестящие призмы; в холодной разбавленной серной кислоте почти не растворяются; при 50—60° растворимость возрастает.

Литература. Gleu K., Rehm K., Z. anorg. Chem., **237**, 79 (1938).

ГЕКСАНИТРОКОБАЛЬТАТ (III) НАТРИЯ

$Na_3[Co(NO_2)_6]$

$$\underset{582,16}{2Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} + \underset{828,12}{12NaNO_2} + \underset{120,10}{2CH_3COOH} + \underset{11,2\ л}{{}^1/_2O_2} = \underset{340,04}{4NaNO_3} + \underset{164,08}{2CH_3COONa} + \underset{807,98}{2Na_3Co(NO_2)_6} + 13H_2O$$

150 *г* $NaNO_2$ растворяют в 150 *мл* воды, охлаждают раствор до 50—60°, причем обратно выделяется некоторое количество $NaNO_2$, добавляют 50 *г* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, затем по порциям при встряхивании 50 *мл* 50%-ной CH_3COOH и в течение 0,5 часа пропускают через раствор сильный ток воздуха. Через 2 часа отфильтровывают коричневый осадок. Фильтрат должен быть прозрачным. Осадок размешивают с 50 *мл* воды, нагретой до 70—80°, раствор отделяют через небольшой фильтр от нерастворимого $K_3[Co(NO_2)_6]$ и присоединяют к предыдущему прозрачному фильтрату. Весь раствор (около 300 *мл*) осаждают 250 *мл* 96%-ного спирта, дают выпавшему осадку в течение нескольких часов осесть, затем отфильтровывают его на нуче и отсасывают досуха, промывают 4 раза 25 *мл* спирта, затем 2 раза эфиром и высушивают на воздухе. Выход 50—53 *г* (75%).

Целесообразно переосадить препарат спиртом. Чистый препарат должен давать прозрачный раствор в воде. Для осаждения соли спирт добавляют к раствору из промывалки, после чего раствор сильно взбалтывают, чтобы осадок не представлял собой слишком мелкого порошка. Приведенный выше механизм реакции не является доказанным.

Синоним. Кобальтинитрит натрия.

Свойства. Желтый кристаллический порошок. Очень легко растворим в воде; в спирте и эфире обладает меньшей растворимостью. Водный раствор неустойчив; в нем образуется HNO_2 и HNO_3.

Кристаллизуется в виде кристаллов правильной системы (по типу $J2_1$).

Литература. Biilman E., Z. anal. Chem., **39**, 284 (1900).

ГЕКСАЦИАНОКОБАЛЬТАТ (III) КАЛИЯ

$K_3Co(CN)_6$

Из $Co(CN)_2$ и KCN получают $K_4Co(CN)_6$. Из раствора этой соли при кипячении выпадает $K_3Co(CN)_6$.

Кипящий прозрачный отфильтрованный раствор 48 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 500 *мл* воды по каплям обрабатывают при сильном взбалтывании прозрачным раствором 30 *г* KCN в 200 *мл* воды. Перед прибавлением последней порции раствора KCN пробу раствора отфильтровывают, добавляют к фильтрату каплю раствора цианида и таким образом устанавливают, остался ли в растворе еще $CoCl_2$. Выпавший фиолетово-красный осадок $Co(CN)_2$ отсасывают на нуче, промывают холодной водой, еще во влажном состоянии растворяют в концентрированном растворе 60 *г* KCN, и образовавшийся глубоко красный раствор $K_4[Co(CN)_6]$ нагревают до кипения в течение 10—15 мин. Раствор окрашивается при выделении водорода в желтый цвет. Если при этом выкристаллизуется некоторое количество желтого $K_3[Co(CN)_6]$, то его вновь растворяют путем добавления некоторого количества воды. Кипящий раствор фильтруют, дают ему охладиться, отфильтровывают на нуче образовавшийся $K_3[Co(CN)_6]$ и промывают его небольшим количеством холодной воды. При двукратном упаривании маточного раствора получают еще дополнительное количество осадка, который обрабатывают, как уже было описано. Все собранные осадки перекристаллизовывают 2 раза из горячей воды с добавлением небольшого количества активированного угля. Чистые, почти бесцветные кристаллы

После отсасывания промывают небольшим количеством холодной воды. Они должны давать водой прозрачный раствор.

При растворении $Co(CN)_2$ в цианиде калия помянутый выше небольшой избыток KCN препятствует выпадению зеленого осадка $K_2Co[Co(CN)_6]$, нерастворимого при комнатной температуре.

Другой метод получения. Тот же препарат можно получить путем окисления воздухом $CoCl_2 \cdot 6H_2O + KCN$ в уксуснокислом растворе и многократного переосаждения препарата спиртом в уксуснокислом растворе [W. Biltz, W. Eschweiler, A. Bodenstein, Z. anorg. Chem., **170**, 161 (1928)].

Синоним. Гексацианид калия-кобальта (III).

Свойства. Мол. вес 332,34. Почти бесцветные иголочки с желтым отблеском. В воде очень хорошо растворяется, в спирте мало растворим (1 : 7500 в 87—88%-ном спирте при 20°). При нагревании без доступа воздуха разлагается.

D_4^{25} 1,878. Кристаллизуется в моноклинной системе, изоморфен с $K_3Fe(CN)_6$.

Литература. Benedetti-Pichler A., Z. anal. Chem., **70**, 257 (1927).

ГЕКСАЦИАНОКОБАЛЬТОВАЯ (III) КИСЛОТА

$H_3Co(CN)_6$

$$\underset{332,36}{K_3Co(CN)_6} + \underset{109,41}{3HCl} = \underset{218,08}{H_3Co(CN)_6} + \underset{223,68}{3KCl}$$

3 *г* $K_3Co(CN)_6$ растворяют в 9 *мл* воды, к раствору добавляют 9 *г* концентрированной соляной кислоты и выделившийся KCl отфильтровывают. Раствор отличается светочувствительностью.

Синоним. Кобальто(III)-цианистый водород.

Литература. v. Baeyer A., Villiger V., Ber. dtsch. chem. Ges., **34**, 2687 (1901).

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НИКЕЛЬ

(по Сабатье)

$$\underset{74,69}{NiO} + \underset{22,4\ л}{H_2} = Ni + \underset{58,69}{H_2O}$$

Самый чистый, не содержащий кислорода, высушенный над P_2O_5 водород пропускают в течение 15 час. при 300—400° над NiO, полученной путем термического разложения $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Продукту реакции дают охладиться в токе водорода, переносят чувствительный к действию света металл в присоединенный к установке стеклянный шарик и запаивают этот шарик. Сохранять порошкообразный металл можно также и в склянках под спиртом.

Применяется в качестве катализатора при гидрировании.

Свойства. Черный металлический порошок, обладающий пирофорными свойствами. Ат. вес 58,69; т. пл. 1453°; т. кип. 3177°. Отличается ферромагнитными свойствами. Растворим в разбавленной HNO_3. Концентрированная HNO_3 его пассивирует.

Литература. Sabatier P., Die Katalyse in der org. Chemie, übers. u. erweitert von Finkelstein B., Häuber H., Leipzig, 1927.

ДВУХЛОРИСТЫЙ НИКЕЛЬ [ХЛОРИД НИКЕЛЯ (II)]

$NiCl_2$

I.
$$\underset{(\cdot 6H_2O)}{NiCl_2} + \underset{713,88}{6SOCl_2} = \underset{129,60}{NiCl_2} + \underset{437,64}{12HCl} + \underset{384,42}{6SO_2}$$
$$237,72$$

Воду удаляют путем кипячения с $SOCl_2$ с обратным холодильником, как было указано при описании синтеза $CoCl_2$.

II.
$$\underset{237,72}{NiCl_2 \cdot 6H_2O} = \underset{129,60}{NiCl_2} + \underset{108,12}{6H_2O}$$

В трубке для сожжения высушивают при 150° $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, после чего продукт реакции нагревают в токе HCl, содержащем свободный хлор, до 400°. После образования желтого $NiCl_2$ трубку на одном конце запаивают и препарат в вакууме, достигаемом при действии масляного насоса, возгоняют при такой температуре, какую еще может выдержать стекло трубки. Для очистки от HCl продукт в течение продолжительного времени нагревают при 160° в высоком вакууме над KOH.

Другие методы получения. $NiCl_2$ можно также получить из $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ при нагревании с $COCl_2$ в запаянной трубке до 200° (Гехт). Наоборот, часто рекомендуемое термическое разложение $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ не дает чистого $NiCl_2$, так как при этом образуются окрашенные в черный цвет побочные продукты.

Свойства. Светложелтый порошок или желтые кристаллические листочки (напоминающие сусальное золото). Т. возг. 993° (760 *мм* рт. ст.); т. пл. 1001° (в запаянной трубке). Возогнанный $NiCl_2$ сравнительно устойчив; поглощение воды протекает медленно; тонкоизмельченный $NiCl_2$ гигроскопичен и окрашивается на воздухе в зеленый цвет. Растворимость в воде в граммах $NiCl_2$ на 100 *г* раствора: (0°) 34,8; (26,3°) 40,4; (100°) 46,7. Умеренно растворим в метиловом и этиловом спиртах. D_4^{25} 3,521. Кристаллизуется по типу *C*19. Теплота образования из элементов — 74,53 *ккал*.

Литература. I. Hecht H., Z. anorg. Chem., **254**, 51 (1947).

II. Biltz W., Birk E., Z. anorg. Chem., **127**, 34 (1923).

ХЛОРИД ГЕКСАММИННИКЕЛЯ (II)

$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

$$\underset{(\cdot 6H_2O)}{NiCl_2} + \underset{102,18}{6NH_3} = \underset{231,78}{[Ni(NH_3)_6]Cl_2}$$
$$237,72$$

Концентрированный раствор $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, не содержащего кобальта, обрабатывают избытком концентрированного аммиака, затем охлаждают проточной водой и способствуют полноте выделения мелкокристаллического $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ путем добавления аммиачного раствора NH_4Cl. Осадок отсасывают и промывают концентрированным аммиаком, спиртом и, наконец, эфиром.

Другой метод получения. Тот же препарат можно получить действием аммиака на безводный $NiCl_2$ при комнатной температуре [F. Ephraim, Z. phys. Chem., 81, 513 (1913)].

Свойства. Сине-фиолетовый мелкокристаллический порошок. При 176,5° достигается давление разложения, равное 1 *атм*. В теплой воде наступает разложение и выделение аммиака. Растворим в водном аммиаке, нерастворим в концентрированном аммиаке, а также в спирте. D_4^{25} 1,468. Кристаллизуется по типу *C*1. Теплота образования —16,3 *ккал*.

Литература. Sörensen S. P. L., Z. anorg. Chem., 5, 354 (1894).

БРОМИСТЫЙ НИКЕЛЬ [БРОМИД НИКЕЛЯ (II)]

$NiBr_2$

$NiBr_2$, БЕЗВОДНЫЙ

$$Ni + Br_2 = NiBr_2$$
$$58{,}69 \quad 159{,}83 \quad 218{,}52$$

Порошок никеля, полученный из $NiCl_2$ путем нагревания последнего при 400° в токе водорода, покрывают слоем совершенно сухого эфира и затем обрабатывают сухим бромом. Через 12 час. эфир удаляют и остаток нагревают в вакууме до 130°. Для очистки препарат, содержащий некоторое количество никеля, возгоняют в токе смеси сухих азота и HBr, не содержащих двуокиси углерода при 900° в фарфоровой или кварцевой трубке.

Другие методы получения. $NiBr_2$ можно получить путем нагревания $NiCl_2$ в токе HBr до 500° (G. Crut), а также путем нагревания $NiBr_2 \cdot 6H_2O$ до 140° в сушильном шкафу [J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr., 88, 26 (1934)].

Свойства. Желтый порошок или бронзово-желтые похожие на слюду чешуйки. Т. пл. 963° (в запаянной трубке). Растворимость в воде в граммах $NiBr_2$ на 100 *г* раствора: (19°) 56,6, (100°) 61,0. Растворим в метиловом спирте, этиловом спирте, ацетоне, хинолине, нерастворим в толуоле. D_4^{25} 5,018. Кристаллизуется по типу *C*19 (возогнанный продукт); невозогнанный продукт кристаллизуется с переменной структурой: по типу *C*6 и по типу *C*19. Теплота образования —61,5 *ккал*.

Литература. Crut G., Bull. Soc. chim. France (4), 35, 550 (1924).

$NiBr_2 \cdot 6H_2O$

$$NiBr_2 + 6H_2O = NiBr_2 \cdot 6H_2O$$
$$218{,}52 \quad 108{,}12 \quad 326{,}64$$

$NiBr_2$ растворяют в воде, упаривают до кристаллизации и затем охлаждают. Кристаллы отсасывают на нуче и перекристаллизовывают из спирта.

Другой метод получения. Осажденный карбонат никеля или $Ni(OH)_2$ растворяют в водной HBr, упаривают на водяной бане и перекристаллизовывают из спирта [J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr., 88, 26 (1934)].

Свойства. Зеленые кристаллы. При +28,5° переходят в $NiBr_2 \cdot 3H_2O$.

Литература. Clark G. L., Bruckner H. K., J. Am. Chem. Soc., 44, 230 (1922).

ИОДИСТЫЙ НИКЕЛЬ [ИОДИД НИКЕЛЯ (II)]

NiJ_2

NiJ_2, БЕЗВОДНЫЙ

$$Ni(OH)_2 + 2HJ = NiJ_2 + 2H_2O$$
$$92{,}71 \quad 255{,}84 \quad 312{,}51 \quad 36{,}04$$

$Ni(OH)_2$ или осажденный карбонат никеля растворяют в иодистоводородной кислоте, раствор выпаривают на водяной бане досуха, выкристаллизовывают продукт реакции из спирта и высушивают при 140°. Рекомендуется после этого еще возогнать продукт в высоком вакууме при 500—600°.

Другой метод получения. NiJ_2 можно получить путем обезвоживания $NiJ_2 \cdot 6H_2O$ [Riedel, диссертация, Halle (1913)].

Свойства. Черная масса; будучи возогнана, образует блестящие кристаллики; т. пл. 797° (в запаянной трубке). Разлагается при нагревании на воздухе до более высокой температуры; гигроскопичен; на влажном воздухе скоро образует зеленый раствор. Растворимость в воде в граммах NiJ_2 на 100 *г* раствора: (11°) 57, 8; (43°) 64,1; (90°) 65,7. Водный раствор NiJ_2 может при 25° поглотить до 2 атомов иода, окрашиваясь при этом в коричневый цвет. Разбавленный раствор окрашен в зеленый, концентрированные—в грязнозеленый или буро-красный цвет; NiJ_2 растворим в абсолютном спирте на холоду медленно, а при нагревании—быстро. D_4^{25} 5,834. Кристаллизуется по типу *C*19; теплота образования —41,40 *ккал*.

Литература. Ketelaar J. A. A., Z. Kristallogr., 88, 26 (1934).

$NiJ_2 \cdot 6H_2O$

$$NiJ_2 + 6H_2O = NiJ_2 \cdot 6H_2O$$
$$312{,}51 \quad 108{,}12 \quad 420{,}63$$

Из водного раствора NiJ_2, упаренного до консистенции сиропа, выкристаллизовывается $NiJ_2 \cdot 6H_2O$, который отфильтровывают и отсасывают досуха.

Другой метод получения. $NiJ_2 \cdot 6H_2O$ получают тем же путем, как и NiJ_2, однако без обезвоживания при 140° [J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr., 88, 26 (1934)].

Свойства. Сине-зеленые кристаллы; быстро расплываются на воздухе и окрашиваются в коричневый цвет

с выделением иода. Область устойчивости $NiJ_2 \cdot 6H_2O$ достигает 43°; при нагревании на водяной бане этот гидрат обезвоживается.

Литература. Erdmann O., J. prakt. Chem. (1), 7, 254 (1936); Étard A., Ann. chim. phys. (7), 2, 503 (1894).

ЗАКИСЬ НИКЕЛЯ [ОКИСЕЛ НИКЕЛЯ (II)]

NiO

NiO получают путем термического разложения солей никеля с летучим кислотным остатком.

I. Осажденный карбонат никеля или $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ нагревают в платиновом тигле в течение 6 час. до 1000—1100°, затем дают продукту охладиться в токе азота, не содержащего кислорода.

При охлаждении на воздухе образуется темная поверхностная пленка, которая может быть удалена путем последующего восстановления чистым водородом при 100°.

Необходимо производить испытание на активный кислород.

II. Осажденный карбонат никеля вносят в грушеобразный сосуд для разложения, из этого сосуда вытесняют воздух азотом, не содержащим кислорода, и из всей установки удаляют газы при 100° в высоком вакууме. По достижении высокого вакуума, в течение 90 мин. температуру доводят до 350°, переносят препарат в заранее приготовленный шарик для анализа, отверстие которого после наполнения запаивают.

При проникновении воздуха NiO тотчас же окрашивается в черный цвет. Необходимо производить испытание на присутствие кислорода.

Другой метод получения. Тот же препарат можно получить нагреванием пластинок никеля на воздухе до 1000° (см. метод (II) получения Cu_2O) [H. H. v. Baumbach, C. Wagner, Z. physik. Chem., (B) 24, 61 (1934)].

NiO применяется в качестве окислительного катализатора.

Свойства. Мол. вес 74,69. Светложелтый порошок; при нагревании становится бурым; незначительный избыток кислорода окрашивает его в темнооливковозеленый цвет, при повышении содержания кислорода окраска темнеет.

Т. пл. 1990°. Полученная при высокой температуре NiO почти нерастворима в кислотах и щелочах; чем ниже температура, при которой она получена, тем более растворимой она становится, в особенности в горячей азотной кислоте и в аммиаке. $D_{\text{пикно т.}}$ 6,67. Кристаллизуется по типу $B1$. Теплота образования —58,4 *ккал*.

Литература. Le Blanc M., Sachse H., Z. Elektrochem., 32, 58 (1926).

ГИДРАТ ЗАКИСИ НИКЕЛЯ [ГИДРАТ ОКИСЛА НИКЕЛЯ (II)]

$Ni(OH)_2$

$$Ni(NO_3)_2 + 2NaOH = Ni(OH)_2 + 2NaNO_3$$
$$(\cdot 6H_2O)$$
290,83 80,02 92,71 170,02

25 *г* KOH растворяют в 250 *мл* воды, не содержащей карбонатов, и при сильном перемешивании приливают этот раствор по каплям к нагретому приблизительно до 35° теплому раствору 60 *г* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 250 *мл* воды. Осадок несколько раз промывают по методу декантации, каждый раз 5 *л* теплой не содержащей двуокиси углерода воды до исчезновения щелочной реакции, затем один раз 5 *л* воды, не содержащей двуокиси углерода, к которой добавлено немного аммиака, и, наконец, такой же порцией теплой воды, не содержащей двуокиси углерода, до тех пор, пока в осадке и промывных водах невозможно будет установить присутствия ионов K^+ и NO_3^-. Осадок отфильтровывают и высушивают в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4.

Препарат содержит приблизительно еще 1 моль адсорбционно связанной воды; она может быть удалена нагреванием до 200°.

Осаждение, декантация и фильтрование производят без доступа двуокиси углерода, содержащейся в воздухе. С успехом может быть также в качестве исходного материала применен $Ni(NO_3)_2 \cdot 6NH_3$. Применять в качестве исходного материала $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ не рекомендуется, так как ион хлора и ион SO_4^{2-} упорно удерживаются осадком.

Свойства. Яблочно-зеленый кристаллический порошок, разлагается при 230° с выделением NiO и воды. Растворим в аммиаке, этилендиамине и кислотах. $D_{\text{пикно т.}}$ 3,65. Кристаллизуется по типу $C6$. Теплота образования —62,68 *ккал*.

Литература. Hüttig G. F., Peter A., Z. anorg. Chem., 189, 183 (1930).

β-ГИДРООКИСЬ НИКЕЛЯ (III)

NiO(OH)

$$Ni(NO_3)_2 + 3KOH + Br = NiO(OH) + 2KNO_3 +$$
$$(\cdot 6H_2O)$$
290,83 168,33 79,91 91,70 202,22
$$+ KBr + H_2O$$
119,02 18,02

Раствор 100 *г* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 1500 *мл* воды приливают по каплям при сильном перемешивании к раствору 55 *г* KOH и 12 *мл* брома в 300 *мл* воды. Температура при осаждении не должна превышать 25°. Осадок промывают

5 раз по методу декантации водой, не содержащей двуокиси углерода, и после этого несколько раз декантируют при помощи центрифуги до тех пор, пока в осадке и в промывных водах уже нельзя будет установить присутствия ионов NO_3^- и K^+. Влажный продукт высушивают в течение 3 суток над концентрированной H_2SO_4 и затем—в течение двух недель—над разбавленной вдвое концентрированной H_2SO_4.

Осаждение, декантация и фильтрование проводят в атмосфере, не содержащей двуокиси углерода.

Необходимо производить определение активного кислорода, никеля, воды и двуокиси углерода. Содержание кислорода и воды непостоянно. Ввиду быстрого старения осадка с образованием $Ni_3O_2(OH)_4$ следует рекомендовать быструю обработку осадка.

Для определения активного кислорода 100 *г* вещества обливают 100 *мл* воды и к смеси добавляют 1 *г* KJ и 25 *мл* 2н. H_2SO_4. Выделившийся иод титруют раствором $Na_2S_2O_3$.

Другой метод получения. Тот же препарат можно получить путем электролиза обработанного ацетатом натрия раствора $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ при комнатной температуре. Недостатком этого метода является незначительность выхода (O. Glemser, J. Einerhand, loc. cit.).

Свойства. Черный порошок, легко растворимый в кислотах. Под водой и растворами щелочей происходит быстрый процесс старения с образованием $Ni_3O_2(OH)_4$. При нагревании в вакууме переходит с выделением воды в $Ni_3O_2(OH)_4$. D_4^{20} 4,15. Кристаллизуется по типу *C*6.

Литература. Hüttig G. F., Peter A., Z. anorg. Chem., **189**, 190 (1930); Glemser O., Einerhand J., ibid., **261**, 26 (1950).

γ-ГИДРООКИСЬ НИКЕЛЯ (III)

NiO(OH)

Никель сплавляют с Na_2O_2+NaOH и продукт сплавления выщелачивают водой.

Тигель из чистого никеля наполняют на $^1/_3$ его объема смесью 1 части Na_2O_2 и 3 частей NaOH и нагревают в продолжение 4 час. до 600°. После охлаждения продукт осторожно, не допуская разогревания, выщелачивают ледяной водой и после этого декантируют водой до тех пор, пока не прекратится щелочная реакция. Кристаллики очень хорошо оседают на дно. Хлопьевидный осадок удаляют путем отмучивания.

Анализ на содержание активного кислорода [см. метод получения β-NiO(OH)] и на содержание никеля и воды необходим. Применяется в качестве окислительного катализатора.

Свойства. Черные блестящие шестигранники или иголочки. В разбавленной серной кислоте растворим с выделением кислорода. Разлагается при нагревании до 138—140°. D_4^{20} 3,85. Кристаллизуется по типу, подобному *C*19.

Литература. Glemser O., Einerhand J., Z. anorg. Chem., 261, 26 (1950).

ГИДРООКИСЬ НИКЕЛЯ (II, III)

$Ni_3O_2(OH)_4$

Раствор $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ обрабатывают KOH и бромом при 50°. $Ni_3O_2(OH)_4$ осаждают так же, как было указано при описании метода получения β-NiO(OH) (см. стр. 709), при 50° путем прибавления по каплям раствора $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ к раствору KOH, в который добавлен бром. Декантацию производят теплой водой, не содержащей двуокиси углерода. Все операции надлежит проводить в атмосфере, не содержащей двуокиси углерода.

Рекомендуется производить анализ на активный кислород [см. описание метода получения β-NiO(OH)], а также на никель и на воду. Содержание кислорода и воды непостоянно. Применяется в качестве окислительного катализатора.

Другой метод получения. Тот же препарат можно получить и путем электролиза раствора $Ni(NO_3)_2$, к которому добавлен ацетат натрия, при 50—60°. Недостатком этого метода является незначительный выход (O. Glemser и J. Einerhand, loc. cit.)

Свойства. Мол. вес 276,10. Черный порошок, легко растворимый в кислотах. При нагревании до 140° разлагается с выделением NiO, воды и кислорода. D_4^{20} 3,33. Кристаллизуется в гексагональной системе.

Литература. Glemser O., Einerhand J., Z. anorg. Chem., **261**, 26 (1950).

СЕРНИСТЫЙ НИКЕЛЬ [СУЛЬФИД НИКЕЛЯ (II)]

NiS

α-NiS

$$NiCl_2 + H_2S = NiS + 2HCl$$

$(\cdot 6H_2O)$

237,72 *22,1 л* 90,76 72,94

Для осаждения сульфидов никеля без доступа воздуха служит установка, изображенная на рис. 290. При получении α-NiS поступают следующим образом. Током азота, не содержащего кислорода и двуокиси углерода, из установки вытесняют воздух. Одновременно подвергают кипячению все жидкости, введенные в установку, а именно: 0,4 н. раствор $NiCl_2$ (одновременно 0,8 н. по отношению к NH_4Cl) в сосуде *1*; воду, покрывающую куски FeS, в колбе *2*; воду в колбе для промывания *3*; концентрированный раствор NH_4Cl с кристаллами твердого NH_4Cl на дне в колбе *4*; концентрированный раствор KOH в счетчике пузырьков *5* и промывную воду в колбе *6*, после чего этим жидко-

стям дают охладиться в токе азота. Для предотвращения проникновения воздуха предусмотрены ртутные ловушки *7*. После этого в колбе *2* начинают получать не содержащий двуокиси углерода сероводород, в сосуде *1* осаждают сульфид, 15—20 раз вытесняют азотом промывную воду в сосуд *1*, встряхивают ее вместе с осадком и после отстаивания отсасывают осадок через стеклянный пористый фильтр *8* при помощи водоструйного насоса.

доступа воздуха с 0,2 н. уксусной кислотой (A. Thiel, H. Gessner, loc. cit.).

Свойства. Черный порошок. Т. пл. 810°; в 2 н. HCl быстро растворяется при кипячении. $D_{\text{пикном}}$ 5,0—5,6; кристаллизуется по типу *B*8.

Литература. K l e m m W., S c h ü t h W., Z. anorg. Chem., 210, 39 (1933).

γ-NiS

$$NiSO_4 + H_2S = NiS + H_2SO_4$$
$$(\cdot 7H_2O)$$
280,90 *22,1 л* 90,76 98,09

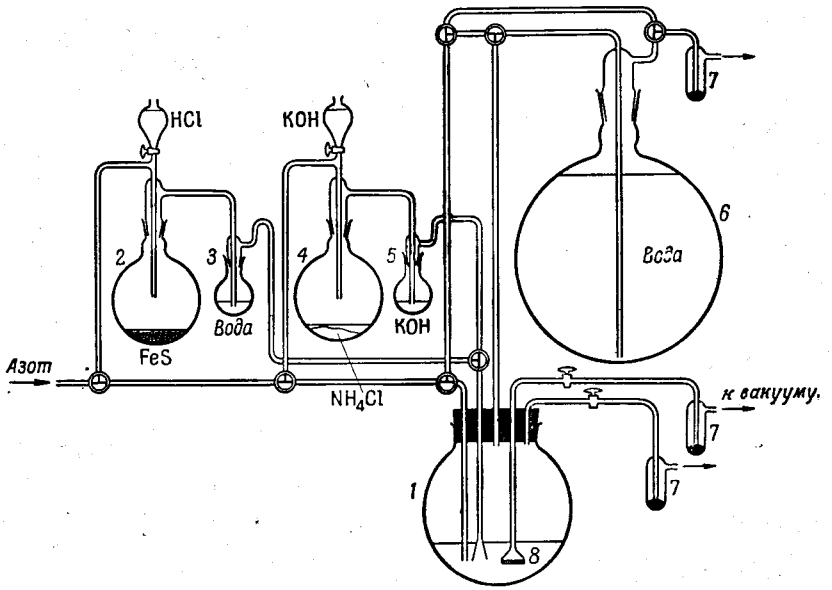


Рис. 290. Получение сульфидов никеля без доступа воздуха.

1—сосуд с раствором $NiCl_2$; *2*—колба с водой и FeS; *3*—колба для промывания; *4*—колба с раствором и кристаллами NH_4Cl; *5*—счетчик пузырьков; *6*—колба с водой; *7*—ртутные ловушки; *8*—стеклянный пористый фильтр.

Не следует полностью осаждать весь NiS из раствора, так как в противном случае он плохо оседает при промывании.

Свойства. Черный порошок, растворимый в HCl. На воздухе переходит в Ni(OH)S. Рентгенограмма показывает аморфную структуру. Теплота образования —19,37 *ккал*.

Литература. D ö n g e s E., Z. anorg. Chem., 253, 345 (1947).

β-NiS

$$Ni + S = NiS$$
58,69 32,07 90,76

В запаянной эвакуированной кварцевой трубочке нагревают в течение 6 час. до 900° стехиометрическую смесь никеля с серой.

Д р у г и е м е т о д ы п о л у ч е н и я. Можно осадить сероводородом 1 н. раствор $NiCl_2$, содержащий уксусную кислоту. Обработку осуществляют так же, как было указано для α-NiS [A. Thiel и H. Gessner, Z. anorg. Chem., 86, 1 (1914)].

α-NiS выдерживают в течение нескольких суток без

Через 1 н. раствор $NiSO_4$, очень слабо подкисленный серной кислотой, пропускают H_2S без доступа воздуха (установка та же, что и для получения α-NiS). Переработку осадка производят, как было указано при описании метода получения α-NiS.

Свойства. Черный порошок. При 396° переходит в β-NiS. В разбавленной соляной кислоте плохо растворим. D^{30} 5,34. Кристаллизуется по типу *B*13.

Литература. L e v i R. G., B a r o n i A., Z. Kristallogr., 92, 210 (1935).

ВЫСУШИВАНИЕ ОСАЖДЕННОГО NiS

Илистый сульфид высушивают в нагреваемом вакуум-эксикаторе (Trockenpistole) в течение 8 час. в вакууме, поддерживаемом при помощи водоструйного насоса. При этом температуру медленно повышают до 150°. Далее в нагреваемый вакуум-эксикатор вносят NaOH, продолжают обезвоживание в течение дальнейших 4 час.

при 180° в вакууме, поддерживаемом масляным насосом, переносят сульфид в другую колбочку и высушивают его в течение 5—12 час. при 300—400° в высоком вакууме. Последнюю операцию необходимо проводить осторожно во избежание распыления препарата.

Литература. Biltz W., Z. anorg. Chem., **228**, 275 (1936); **239**, 82, 126 (1938).

ДВУСЕРНИСТЫЙ НИКЕЛЬ [СУЛЬФИД НИКЕЛЯ (IV)]

NiS_2

$$NiS + S = NiS_2$$
90,76 32,07 122,82

Совершенно сухой NiS нагревают с трижды перегнанной серой (4—5-кратное ее количество по сравнению с требуемым теоретически) в трубке для запаивания в течение 5 час. при 450°. После этого избыток серы удаляют путем экстрагирования сероуглеродом в аппарате Сокслета.

Анализ для определения серы производят путем растворения сульфида в HNO_3 и осаждения раствором $BaCl_2$.

Свойства. Порошок от черного до серого цвета. В сухом состоянии он также чувствителен к действию воздуха. При взаимодействии с воздухом образуется SO_2, которая частично поглощается препаратом. Сера может входить в качестве структурного элемента в кристаллическую решетку. Растворим в азотной кислоте. $D_{пикном.}$ 4,39. Кристаллизуется по типу $C2$.

Литература. de Jong W. F., Willems H. W. V., Z. anorg. Chem., **160**, 185 (1927); Biltz W., Z. anorg. Chem., **228**, 278 (1936).

АМИД НИКЕЛЯ (II)

$Ni(NH_2)_2$

$$Ni(SCN)_2 + 2KNH_2 = Ni(NH_2)_2 + 2KSCN$$
174,87 110,26 90,75 194,38

В прибор, изображенный на рис. 289, употребление которого было объяснено при описании получения $Co(NH_2)_3$, добавляют избыток сухого $Ni(SCN)_2$, а также раствор KNH_2 в жидком аммиаке. При этом выпадает красный хлопьевидный осадок, который промывают жидким аммиаком до начала пептизации. В соответствии с приведенным на стр. 699 описанием его переносят в сосуд при помощи вспомогательного устройства и высушивают в высоком вакууме при 40°.

Применяется для получения Ni_3N_2.

Свойства. Красный порошок, мягко взаимодействующий с водой с образованием $Ni(OH)_2$ и NH_3. Разлагается при нагревании в вакууме до 120°.

Литература. Bohart G. S., J. Phys. Chem., **19**, 537 (1915).

НИТРИДЫ НИКЕЛЯ

Ni_3N_2

$$3Ni(NH_2)_2 = Ni_3N_2 + 4NH_3$$
272,25 204,09 *88,3 л*

$Ni(NH_2)_2$ (см. описание метода получения предыдущего препарата) нагревают в вакууме до 120°. При медленном выделении аммиака образуется Ni_3N_2. В результате побочной реакции образуется некоторое количество азота.

Другой метод получения. Ni_3N_2 можно получить путем сплавления 10 частей NiO с 7,4 части вполне обезвоженного $Ni(CN)_2$ в пламени электрической дуги в атмосфере чистого азота [A. C. Vournasos, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., 163, 889 (1919)].

Свойства. Черный порошок. Взаимодействует с водой очень медленно. Выше 120° разлагается с выделением никеля и азота. При действии щелочей выделяет аммиак.

Литература. Bohart G. S., J. phys. Chem., **19**, 537 (1915).

Ni_3N

$$3Ni + NH_3 = Ni_3N + 1^1/_2H_2$$
176,07 *22,1 л* 190,08 *33,6 л*

20 *мг* никеля, полученного из $Ni(CO)_4$ и находящегося в корундовой лодочке, обрабатывают в течение 3 час. при 445° током NH_3, пропускаемым вдоль реакционной трубки со скоростью 22 *см* в 1 сек. Продукту дают охладиться в токе NH_3, тщательно перетирают его в агатовой ступке и подвергают снова в тех же условиях действию NH_3.

Определение содержания азота в продукте может быть выполнено по микрометоду Кьельдаля.

Свойства. Черно-серый порошок, устойчивый к действию влаги и кислорода. Разбавленные минеральные кислоты растворяют его на холоду медленно, концентрированные соляная и азотная кислоты—быстро. При нагревании всей кислоты быстро растворяют продукт. Раствор едкого натра на него не действует.

D_4^{25} 7,66. Кристаллизуется в гексагональной системе с плотной упаковкой атомов никеля и с ориентированным внедрением атомов азота.

Литература. Juza R., Sachsze W., Z. anorg. Chem., **251**, 201 (1943).

КАРБИД НИКЕЛЯ

Ni_3C

$$3Ni + 2CO = Ni_3C + CO_2$$
176,07 *44,8 л* 188,08 *22,3 л*

Чистую NiO восстанавливают чистым водородом при 275—285° до постоянного веса. Непосредственно за этим тонкий порошок никеля нагревают в течение 260 час. при 270° с чистой, совершенно не содержащей кислорода

окисью углерода. Образовавшийся Ni_3C обладает пирофорными свойствами. Самовозгорание его можно предотвратить длительной обработкой препарата не содержащим кислорода азотом при 250° и охлаждением его в токе азота.

Анализ на содержание связанного углерода производят путем определения образовавшегося CH_4; при 250—270° углерод отщепляется при взаимодействии с чистым водородом в виде CH_4.

Свойства. Серо-черный порошок. Концентрированная и разбавленная соляная кислота разлагает препарат при комнатной температуре. Выделения угля не наблюдается (см. относительно Fe_3C). Разбавленная азотная кислота растворяет Ni_3C, а разбавленная серная кислота вызывает выделение угля. Термически устойчив до 380—400°.

D_4^{18} 7,97. Кристаллизуется в гексагональной системе с плотной упаковкой шаров. Теплота образования —9,2 *ккал*.

Литература. Bahr H. A., Bahr Th., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 2177 (1928).

УГЛЕКИСЛЫЙ НИКЕЛЬ [КАРБОНАТ НИКЕЛЯ (II)]

$NiCO_3 \cdot 6H_2O$

Карбонат никеля получают путем электролиза воды, насыщенной двуокисью углерода, на никелевых электродах.

Электролизер (20×15 *см*; глубиной 20 *см*) покрывают деревянной крышкой, к которой в качестве электродов подвешены 3 никелевые пластинки (20×12,7 *см*; толщиной 0,05 *см*). Два электрода находятся по сторонам и связаны друг с другом; третий электрод находится посередине, и его включают в качестве анода. Электролизер наполняют водой «для определения электропроводности» до уровня на 2,5 *см* ниже верхнего края, пропускают чистую двуокись углерода, включают ток и устанавливают его в пределах 2—2,2 *а*. Снаружи ванну охлаждают проточной водой. $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ выпадает на дно электролизера. После отсасывания на нуче его высушивают при 100°. Выход около 30 *г* в сутки.

Применяется для фотосинтеза углеводов.

Свойства. Мол. вес 226,80. Бледнозеленые ромбоэдры или моноклинные призмы. В кислотах легко растворим. Продукт, полученный по описанному выше методу, свободен от содержания щелочи, однако содержит некоторое количество черной гидроокиси.

Литература. Baly E. C. C., Hood N. R., Proc. Roy. Soc. (London), **122**, 313 (1929).

РОДАНИСТЫЙ НИКЕЛЬ [РОДАНИД НИКЕЛЯ (II)]

$Ni(SCN)_2$

Получение этого препарата производится путем внесения $Ni(OH)_2$ в разбавленный раствор HSCN и упаривания полученного раствора $Ni(SCN)_2$.

Разбавленную HSCN насыщают $Ni(OH)_2$ или карбонатом никеля, и темнозеленый раствор упаривают при температуре около 15°. При этом выделяются крупные зеленые кристаллы $Ni(SCN)_2 \cdot 4H_2O$. Выше 15° и при высушивании $Ni(SCN)_2 \cdot 4H_2O$ образуется $Ni(SCN)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ в виде желтого порошка, который при нагревании до 150° становится безводным.

Свойства. Мол. вес 174,85. Порошок темношоколадного цвета. При добавлении воды сначала окрашивается в желтый цвет, а затем раствор приобретает зеленую окраску.

Литература. Rosenheim A., Cohn R., *Z.* anorg. Chem., **27**, 280 (1901); Ber. dtsch. chem. Ges., **33**, 1111 (1901); de Sweemer A., Natuurwet. Tijdschr., **14**, 231 (1932).

ДИНИКЕЛЬ (IV)-μ-ДИСУЛЬФОТЕТРАДИТИОБЕНЗОАТ

$(C_6H_5 \cdot CSS)_2NiS_2Ni(SSC \cdot C_6H_5)_2$

Комплексное соединение никеля (IV) получают при окислении соответствующего комплексного соединения двухвалентного никеля действием кислорода.

Спиртовый раствор 1 *м-моля* $NiCl_2$ (0,13 *г*) обрабатывают спиртовым раствором 12 *м-молей* монотиобензойной кислоты (0,15 *г*) и 6 *м-молями* NaOH (0,24 *г*). Прозрачный желто-бурый раствор (никель содержится в нем в виде иона $[Ni(SCO \cdot C_6H_5)_4]^{2-}$) нагревают с обратным холодильником до 50° и одновременно пропускают через раствор медленный ток кислорода. Окисление обнаруживается по перемене окраски через красную до фиолетовой. Приблизительно через 4 часа реакция заканчивается. Черно-фиолетовое соединение отфильтровывают, промывают спиртом и водой и перекристаллизовывают из бензола.

Свойства. Мол. вес 396,98. Пучкообразные агрегаты черно-фиолетовых кристаллов, которые могут быть перекристаллизованы из бензола, спирта, эфира и сероуглерода. По отношению к кислотам и щелочам очень устойчивы; разрушаются лишь кислотами, обладающими окислительной способностью.

Литература. Hieber W., Brück R., **Z. anorg.** Chem., **269**, 26 (1952).

РАЗДЕЛ 29

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

П. ХААС

ЧИСТАЯ ПЛАТИНА

Платина, получаемая из советских или колумбийских платиновых руд или из промышленных выработок, содержит в виде примесей другие металлы платиновой группы, а также золото, железо и медь.

Для ее очистки были предложены следующие методы: основанный на аналитическом методе Сент-Клер-Девиля и Стаса процесс сплавления со свинцом, затем осаждение едким натром по Шнейдеру [1] и Зейберту [2], при котором все платиновые металлы, кроме платины, переходят в соединения более низких степеней окисления, не осаждаемые действием NH_4Cl, кроме того, метод, основанный на перекристаллизации Na_2PtCl_6 из разбавленного раствора соды по Финкенеру, описанный Милиусом и Фёрстером [3]. Метод очистки дает, однако, плохие выходы, вследствие легкой растворимости Na_2PtCl_6. В методе Рееринка [4] используется свойство платины образовывать с хлором и CO летучие карбонилхлориды.

Для препаративной очистки платиновых металлов следует особенно рекомендовать оправдавший себя гипохлоритный метод, разработанный Милиусом и Маццучелли [5].

Платину в виде мелких отрезков или в виде губки растворяют в стеклянных или фарфоровых сосудах в возможно более чистой царской водке; слитые или отсифонированные растворы осторожно выпаривают в фарфоровых чашках над не слишком большим пламенем и растворяют в соляной кислоте или в горячей воде. Растворы хлоридов сильно разбавляют водой, нагревают до температуры около 80° и слабо подщелачивают содой. Затем через них пропускают в течение короткого времени хлор, в результате чего выпадает IrO_2. Осадок, имеющий сначала коллоидный характер, через короткое время приобретает вид черного хлопьевидного вещества, которое быстро осаждается из раствора, окрасившегося в желто-красный цвет.

Добавление нескольких миллилитров спирта ускоряет выделение в весьма значительной степени. Чем ближе слабощелочная реакция подходит к нейтральной, тем полнее становится выделение посторонних окислов.

Другие металлы платиновой группы и благородные тяжелые металлы, кроме золота, осаждаются при действии гипохлорита в виде окислов. Поэтому можно воспользоваться этой реакцией для отделения всех металлических примесей. Только черная RuO_2 растворима в избытке гипохлорита с образованием летучей окиси рутения. Отфильтрованный раствор платины нагревают в стакане или в фарфоровом сосуде и из него осаждают платину действием NH_4Cl.

После этого платиновый нашатырь тотчас же отфильтровывают на нуче и вываривают с дестиллированной водой для растворения возможно еще присутствующего небольшого количества палладиевого нашатыря.

Полученная после прокаливания таким путем весьма чистая платина не содержит никаких примесей других платиновых металлов, золота и неблагородных сопутствующих металлов. Если платина будет содержать несколько десятых или сотых процента иридия, то процесс очистки повторяют еще раз.

Литература. 1. v. Schneider W., Liebigs Ann., **5**, 271 (1867). 2. Seubert K., Liebigs Ann., **207**, 8, (1881). 3. Mylius F., Förster F., Ber. dtsch. chem. Ges., **25**, 665 (1892). 4. Reerink E. H., Z. anorg. Chem., **173**, 45 (1928). 5. Mylius F., Mazzuchelli A., Z. anorg. Chem., 89, 1 (1914).

ПЛАТИНА ИЗ ОСТАТКОВ

Если речь идет о переработке остатков от лабораторных работ, как, например, содержащей платину бумаги, сметков, золы от сжигания фильтров и т. д., то все эти материалы сначала сильно прокаливают и затем просеивают через довольно тонкое сито, благодаря чему остатки

могут быть разделены на «тонкие» и «крупные» крупинки. Более крупные частицы содержат остатки металлов, как, например, мелкие отрезки проволочек, небольшие крупинки или отрезки платины. Рекомендуется эти частицы испытывать при помощи магнита для установления присутствия или для удаления попавшего в эту смесь железа в виде отрезков гвоздей, проволочек и т. д. В некоторых случаях можно прокипятить этот материал с разбавленной соляной кислотой. Медные и латунные предметы могут быть также устранены путем кипячения с разбавленной азотной кислотой. После этого более крупнозернистый материал растворяют в царской водке и перерабатывают его дальше на платину и сопровождающие ее металлы. Раствор упаривают для удаления окислов азота до консистенции сиропа, растворяют его в воде и в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты и осаждают из него платину действием NH_4Cl. Платину из маточного раствора осаждают чистым цинком.

Отсеянную через сито часть (тонкие частицы) также сначала кипятят с разбавленной соляной кислотой, чтобы прежде всего удалить присутствующее железо, затем сухой остаток прокаливают и переводят путем кипячения с царской водкой в раствор. После этого выпаривают раствор опять-таки до консистенции сиропа, растворяют в соляной кислоте и в воде и снова осаждают платину действием NH_4Cl. Если речь идет о переработке старых растворов или более или менее восстановленных солей и препаратов, то можно рекомендовать ход их переработки по Бертольду. При длительном стоянии в остатки часто попадает грязь. Нередки также случаи, когда соли платины при длительном стоянии со спиртом частично уже оказываются восстановленными. В обоих случаях сначала жидкость профильтровывают, обрабатывают остаток для растворения платины в царской водке и снова профильтровывают. Последний фильтрат не добавляют к первому, но сначала выпаривают для удаления царской водки. Остаток экстрагируют горячей водой и раствор добавляют к главной массе, т. е. к первому фильтрату.

В качестве посторонних веществ в растворе содержатся, если этот раствор был получен из отходов аналитических работ, прежде всего соли калия, натрия, магния и аммония. Кроме того, в растворе могут содержаться также спирт и эфир.

Жидкость обрабатывают небольшим количеством соляной кислоты и чистым цинком. Если при этом выделится K_2PtCl_6, то необходимо провести восстановление при нагревании, чтобы эта соль перешла в раствор. Заранее должны быть удалены могущие присутствовать в растворе спирт и эфир.

После окончания восстановления (что может быть ясно замечено по обесцвечиванию жидкости) стоящую над осадком жидкость осторожно сливают, хорошо кипятят остаток с концентрированной соляной кислотой и промывают его затем по методу декантации горячей дестиллированной водой до тех пор, пока промывные воды уже не будут давать реакции на присутствие иона хлора.

Двойные соли платиновых металлов со щелочными металлами и прежде всего с аммонием всего проще перерабатывают следующим образом: их осторожно прокаливают в платиновом тигле, покрыв небольшим количеством NH_4Cl, после чего экстрагируют кипящей водой, к которой добавлено немного соляной кислоты, и затем снова прокаливают.

Относительно регенерации платины из гальванических платиновых ванн см. стр. 718.

Литература. Berthold A., Z. angew. Chem., **14**, 621 (1901).

ГУБЧАТАЯ ПЛАТИНА

Губчатую платину получают лучше всего путем медленного прокаливания $(NH_4)_2PtCl_6$ при начинающемся красном калении (около 600°) в платиновой чашке или на платиновой сковороде. Рекомендуется прокаленную губчатую платину еще прокипятить с разбавленной соляной кислотой и после этого с дестиллированной водой. В заключение препарат еще раз слабо прокаливают в платиновой чашке.

ПЛАТИНОВАЯ ЧЕРНЬ

Среди различных описанных в литературе методов получения платиновой черни можно лучше всего рекомендовать метод, предложенный Гутбиром и Майшем.

5%-ный раствор H_2PtCl_6 нагревают, нейтрализуют его содой и выливают в кипящий раствор формиата натрия. Тотчас же выпадает черный осадок, который промывают методом декантации горячей водой.

Его отсасывают и высушивают от присутствующей в нем еще воды путем отжимания между листами фильтровальной бумаги и далее над P_2O_5 или над концентрированной H_2SO_4.

Свойства. Черный порошок, весьма активный по отношению к водороду и обладающий при 0° наиболь-

шей поглощающей способностью по отношению к этому газу.

Литература. Gutbier A., Maisch O., Ber. dtsch. chem. Ges., 52, 1370 (1919).

ПЛАТИНИРОВАННЫЙ АСБЕСТ

Асбест пропитывают спиртовым раствором $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (техническое название «хлорная платина») и при этом соблюдают определенное процентное содержание пропитывающего платинового раствора. Асбест должен всосать заранее вычисленное количество H_2PtCl_6. Поэтому необходимо заранее точно установить всасывающую способность данного сорта асбеста, примененного в каждом отдельном случае. После того как асбест будет насыщен возможно равномернее раствором платины, массу поджигают и перемешивают при горении платиновой ложечкой или палочкой. Этот метод получения можно рекомендовать специально для получения асбеста с низким содержанием платины (0,1—1%). Он имеет то преимущество, что при изготовлении такого асбеста не участвуют никакие посторонние соли, которые могли бы закупорить пористую структуру асбестового волокна и тем понизить его каталитическое действие.

При получении высокопроцентного платинированного асбеста (5—10% платины) асбестовую массу пропитывают подобным же образом раствором H_2PtCl_6, но без спирта. Ее слабо подщелачивают разбавленным раствором NaOH и восстанавливают хлорид прибавлением формиата до мелкораздробленной металлической платины. Восстановление проводят лучше всего в муфельной печи при температуре около 300—400°. В заключение асбестовую массу основательно очищают от присутствия солей щелочных металлов путем основательного промывания ее холодной водой и снова высушивают в муфельной печи. После обработки асбест должен быть окрашен в светлосерый цвет.

Другой метод получения платинированного асбеста описан Эрдманом. По этому методу асбест, пропитанный концентрированным раствором H_2PtCl_6, кладут в концентрированный раствор NH_4Cl. Пропитанный таким путем хлороплатинатом аммония $(NH_4)_2PtCl_6$ асбест переносят на стеклянную воронку для стекания избытка раствора. Затем асбест медленно нагревают до каления. При этом образуется асбест, обильно пронизанный губчатой платиной, который, однако, имеет тот недостаток, что равномерность его состава оставляет желать много лучшего.

Платинированный асбест для аналитических целей выбирают как можно более коротковолокнистой, почти порошкообразной структуры, а платинированный асбест для целей контактного катализа, проводимого в большом масштабе, должен быть как можно более длинноволокнистым.

Литература. Erdmann O., Lehrb. d. anorg. Chem., 5. Auflage, S. 175 (1910).

ОБРАЩЕНИЕ С ПЛАТИНОВОЙ ПОСУДОЙ И ПРИБОРАМИ И ИХ ХРАНЕНИЕ

Ввиду разнородности химических веществ, подвергаемых прокаливанию и плавлению, необходимо при применении платиновой посуды соблюдать определенные правила, которые в случае платины, как и в случае всех других материалов, основаны на природных свойствах. К сожалению, и платина не является идеальным материалом, от которого можно было бы требовать всех достоинств.

Вещества, легко образующие сплавы с платиной, как, например, неметаллы: фосфор, мышьяк, теллур, кремний, бор и углерод, или легко сплавляющиеся с платиной металлы, например свинец, олово или вещества, которые при прокаливании или плавлении выделяют упомянутые выше вещества в свободном виде, могут не только повредить, но даже разрушить платиновую посуду и приборы. Равным образом всякое сплавление с едкими щелочами, селитрой, далее, сплавление с перекисями, цианидами или сульфидами должно считаться особенно опасным для сохранности платинового тигля.

Общим правилом является требование не прокаливать платиновую посуду без надобности до высокой температуры, а также не нагревать ее в восстановительном пламени, в особенности в пламени ацетилена.

Критическая температура коррозии, т. е. температура, при превышении которой наступает более сильная коррозия, повидимому, обычно находится поблизости от 700°. В случае жидких сплавов, состоящих главным образом из KOH, $Ba(OH)_2$, перекисей и цианидов, эта температура лежит поблизости от 500—600°. В случае же жидких сплавов, состоящих в основном из карбонатов и нейтральных солей, она находится около 800° и частью даже выше этой температуры (подробности по этому поводу см. в сообщениях химической лаборатории фирмы «В. К. Гереус, (Ханау)», [G. Bauer, Chemiker Ztg., 62, 257 (1938)].

ОЧИСТКА

Тщательная очистка платиновой посуды после ее употребления совершенно необходима. В большинстве случаев содержимое тигля после его употребления легко механически удаляется. В противном случае следует попытаться растворить его в теплой соляной кислоте или в азотной кислоте, не содержащей хлора. Если и это не приводит к желательным результатам, то в платиновом тигле расплавляют пиросульфат натрия до выделения SO_3, выливают еще жидкую расплавленную массу из тигля и растворяют оставшуюся на стенках массу горячей водой (О. Брунк). Тигель при такой обработке не претерпевает ни малейшего повреждения. Если край тигельной крышки согнется, то его можно выпрямить роговым шпателем, причем под крышку подкладывают стеклянную пластинку. Если по неосторожности, например в результате падения, тигель будет сильно изогнут, его лучше всего следует отнести к ювелиру или специалисту для обратного выпрямления.

Если тигель вследствие неосторожного обращения получит легкую трещину, то на нее можно легко наложить заплату без посторонней помощи. Для этого на поврежденное место накладывают отрезок тонкого листового золота соответствующей формы и величины и нагревают это место паяльной трубкой до тех пор, пока золото не расплавится, после чего заплатанное место полируют полировальным лощилом. Для большинства целей тигель в этом случае может еще быть применен. Очень малые трещинки можно сварить без всяких присадок пламенем паяльной горелки с гремучим газом. Равным образом можно спаять и концы платиновой проволочки, например подводящих проводов к проволокам термоэлементов или электродов. Для этого оба спаиваемых конца тесно сближают друг с другом или сковывают их путем легкого удара молотком при достижении начинающейся температуры накала.

При более сильных повреждениях все же лучше передать платиновую посуду для ремонта специалисту.

ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПЛАТИНИРОВАНИЕ

Платина очень легко осаждается из гальванических ванн в виде тонких слоев. При желании получить более толстые покрытия необходимо часто счищать слой с поверхности.

Согласно очень хорошей методике приготовления гальванической ванны по Бёттгеру, применяют $(NH_4)_2PtCl_6$ в растворе лимоннокислого натрия. Лангбейн приводит следующий рецепт приготовления этой ванны: 500 *г* лимонной кислоты растворяют в 2 *л* воды и нейтрализуют раствор едким натром. В кипящий раствор вносят при помешивании соль $(NH_4)_2PtCl_6$, свежеосажденную из раствора 75 *г* сухой платинохлористоводородной кислоты, нагревают смесь до полного растворения, дают охладиться и разбавляют водой до получения 5 *л* жидкости для ванны. Для того чтобы понизить электросопротивление ванны, добавляют на каждый литр по 4—5 *г* NH_4Cl. Электролиз проводят при напряжении 3—4 *в*, плотности тока 1 *а* на 1 $дм^2$ и температуре 70—90°. Реакция электролита всегда должна быть слабощелочной. Если после длительного пропускания тока этого больше наблюдаться не будет, то необходимо прибавлять разбавленный раствор аммиака до тех пор, пока не начнет ощущаться явственный запах аммиака. Если реакция ванны сделается кислой, то очень быстро платина будет осаждаться в виде губчатого металла. В качестве анодов в платиновых ваннах применяют исключительно тонкие платиновые пластинки, которые совершенно не поддаются химическому действию раствора ванны.

Подготовка предметов, которые предстоит платинировать, проводится совершенно таким же образом, как и подготовка для всех других электропокрытий. Ввиду того что при осуществлении платиновых покрытий обыкновенно приходится иметь дело с небольшими предметами, платинировочные ванны обыкновенно имеют объем лишь в несколько литров, и в качестве сосудов для платинирования обычно применяют либо химические стаканы, либо фарфоровые стаканы, соответственно, небольшие железные ванночки, покрытые изнутри особой кислото- и щелочеупорной эмалью. Если образующиеся платиновые покрытия имеют слишком матовый оттенок, то можно их поверхность, подобно тому как это делают с позолоченными предметами, счистить и затем снова поместить их в ванну для платинирования, чтобы на них снова выделился новый слой платины. Так поступают до тех пор, пока не будет достигнута желаемая толщина осажденного слоя.

Платинировочные ванны, к сожалению, функционируют с весьма незначительным выходом по току, не превышающим 30—40% теоретического, так как побочно выделяется также и обильное количество водорода, который делает, кроме того, эти платиновые покрытия весьма твердыми.

Литература. Pfanhauser et al., Galvanotechnik, Leipzig, 1949, S. 939—942. В этом источнике приведены также и дополнительные подробности относительно состава ванны, а также и рецептуры других ванн, разработанных за последние годы.

Для платинирования электродов, применяемых для измерения потенциалов, наилучшей оказалась рекомендованная Луммером и Курлбаумом жидкость для ванны следующего состава 3 *г* $PtCl_4$+0,10 *г* ацетата свинца в 97 *мл* воды. Температура ванны 20—30°, напряжение около 4 *в*. При работе с указанной ванной применяют два последовательно включенных аккумулятора и регулируют ток таким образом, чтобы наблюдалось лишь умеренное выделение газа. Направление тока время от времени переключают, так что каждый из электродов служит попеременно то анодом, то катодом. Общая продолжительность первоначального платинирования составляет около 10—15 мин. При вторичном платинировании электрода, уже покрытого платиновой чернью, обычно достаточно одно-двухминутного платинирования. Электроды перед платинированием необходимо хорошо очистить. Лучше всего для этой цели применять хромовую смесь.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ПЛАТИНЫ ИЗ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ВАНН

Если речь идет не о слишком больших ваннах, то можно применить метод осаждения платины из раствора действием H_2S. Этот метод следует предпочесть методу выпаривания и восстановления металла из остатков. Из более крупных ванн можно после подкисления осадить платину действием чистого цинка.

ХЛОРИДЫ ПЛАТИНЫ

$PtCl_2$, $PtCl_3$, $PtCl_4$

По данным Штрейхера, при давлении хлора, равном 1 *атм*, различные хлориды платины устойчивы в пределах следующих интервалов температуры:

$PtCl_4$ (ржаво-бурый) до 370°
$PtCl_3$ (черно-зеленый) 370—435°
$PtCl_2$ (буро-зеленый) 435—581°

Существование хлорида PtCl (светлозеленый, 581—583°) еще не установлено с несомненностью.

$$PtCl_4 \rightarrow PtCl_3 \rightarrow PtCl_2 \rightarrow PtCl \rightarrow Pt$$
337,06 301,60 266,14 230,69 195,23

Литература. Streicher S., диссертация, Darmstadt, 1913.

$PtCl_4$

$PtCl_4$ получают путем разложения $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в токе хлора. Лодочка с исходным материалом находится в трубке из тугоплавкого стекла. Температуру повышают сначала весьма медленно от 60 до 150°; при этом вода улетучивается. После окончания выделения воды нагревание проводят в течение приблизительно 2 час. до 275—300°, однако никоим образом не выше 360°, и в течение $^1/_2$ часа поддерживают эту температуру. После охлаждения приблизительно до 150° продукт реакции извлекают из трубки, быстро растирают в порошок и снова нагревают в лодочке в токе хлора в течение $^1/_2$ часа до 275°. Полученный хлорид переносят еще в горячем состоянии в хорошо закрывающийся сосуд для хранения. Из 6 *г* $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ получают 3,7 *г* $PtCl_4$.

Свойства. Красно-бурая очень гигроскопичная кристаллическая соль: в воде растворима легко, в спирте—трудно. При более долгом стоянии на воздухе она присоединяет воду и переходит в гидрат $PtCl_4 \cdot 5H_2O$.

Литература. Gutbier A., Z. anorg. Chem., 81, 381 (1913); Kharasch M. S., Ashford T. A., J. Am. Chem. Soc., 58, 1736 (1936); Keller R. N. in Fernelius W. C., Inorg. Syntheses II, New York—London, 1946.

$PtCl_3$

Этот хлорид получают из $PtCl_4$ в токе хлора при 435°, так как температура диссоциации для $PtCl_3$ в токе хлора находится между 430° и 440°.

Свойства. Темнозеленое вещество. Водородом восстанавливается уже на холоду. В холодной воде растворяется лишь в продолжение нескольких суток, давая желтый раствор в кипящей воде—тотчас же с образованием буро-красного раствора с кислой реакцией. В концентрированной соляной кислоте при комнатной температуре почти нерастворим, при нагревании быстро растворяется с образованием $H_2(PtCl_6)$ и $H_2(PtCl_4)$ желтого цвета.

$PtCl_2$

Получается при нагревании губчатой платины в токе хлора приблизительно до 500° или, лучше, при термическом разложении $PtCl_4$ или $PtCl_3$. Температура образования устойчивого соединения лежит приблизительно при 478°. Между 580 и 590° наступает разложение с выделением металла и хлора.

Свойства. Мол. вес 266,1. Буро-зеленый, нерастворимый в воде порошок. Сухой хлорид $PtCl_2$ образует при 250° с CO легко летучие карбонилхлориды. Поэтому для восстановительного прокаливания хлоридов платины нельзя применять никаких восстановительных газов, содержащих CO. Это относится также и к хлоридам прочих металлов платиновой группы. $PtCl_2$ лишь с трудом растворяется в разбавленной соляной кислоте с образованием комплексной $H_2(PtCl_4)$.

ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНОВАЯ (IV) КИСЛОТА
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ получают путем растворения платины в царской водке.

Для того чтобы получить значительные количества этой кислоты, платину в виде тонких отвальцованных лоскуточков растворяют в фарфоровых или стеклянных сосудах, смывают в фарфоровые чашки и в течение довольно продолжительного времени упаривают для удаления окислов азота. Затем сконцентрированный раствор, очищенный путем выпаривания с HCl от окислов азота, переливают в более емкую тарированную чашку, в которой хлорид доводят до желательного процентного содержания платины (обычно до 39,5 или 40%). Упаривание кислоты и убыль веса точно контролируют на стоящих около вытяжного шкафа весах.

Как только будет достигнуто желательное процентное содержание платины, чашку снимают с огня и дают ей сначала постоять до тех пор, пока хлорид не приобретет консистенции очень густой кашеобразной массы. Затем раствор перемешивают на холоду толстой стеклянной палочкой. Охлажденный вязкий раствор, имеющий консистенцию густой кашеобразной массы, переносят при встряхивании и взбалтывании, а также при помешивании при помощи платинового шпателя в обычную для продажного препарата форму в виде шарика и высушивают досуха.

Синоним. Платинохлористоводородная кислота. Хлорная платина. Хлорид платины.

Свойства. Мол. вес 518,1. Окрашена в темножелтый цвет: появляющаяся иногда красноватая окраска проистекает от присутствия следов иридия. В растворенном виде является исходным материалом для получения большинства соединений платины.

ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТ (IV) АММОНИЯ
$(NH_4)_2PtCl_6$

Разбавленный раствор H_2PtCl_6, слегка подкисленный соляной кислотой, обрабатывают необходимым количеством NH_4Cl в избытке (на 1 часть платины не менее 3 частей NH_4Cl); в случае надобности предварительно окисляют раствор действием H_2O_2. После этого раствор выпаривают досуха на водяной бане. Смешанные с образовавшимся осадком корки соли раздавливают стеклянной палочкой и при частом перемешивании нагревают на водяной бане до тех пор, пока рыхлая масса соли больше не будет пахнуть соляной кислотой. Сухой остаток соли после этого осторожно увлажняют небольшим количеством дестиллированной воды, растворяют в насыщенном на холоду растворе NH_4Cl и фильтруют. Промывание производят сначала раствором NH_4Cl, а под конец—спиртом. Маточный раствор должен быть совершенно бесцветным и при действии H_2S и $SnCl_2$ в нем могут обнаруживаться разве только следы платины.

Синоним. Платиновый нашатырь, платинохлористоводородный аммоний.

Свойства. Мол. вес 444,1. Лимонно-желтые октаэдры. Если соль не окрашена в лимонно-желтый цвет, но в цвет охры или кирпича, то это свидетельствует при всех обстоятельствах о том, что в смеси присутствуют сопровождающие платину металлы, прежде всего палладий, иридий или родий. При прокаливании на платиновой сковороде или в платиновой чашке происходит полнейшее разложение, при котором платина остается в состоянии тонкого размельчения в виде губчатой массы. В воде, особенно же в растворах NH_4Cl, очень мало растворим. Растворимость (15,5°) 0,67 *г*, (100°) 1,25 *г* в 100 *мл* воды. Концентрированный аммиак образует с ним бесцветный раствор. В спирте нерастворим, так же как и K_2PtCl_6.

ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТ (IV) КАЛИЯ
K_2PtCl_6

Этот препарат получают при смешении раствора KCl и H_2PtCl_6 в соотношении 3 : 1 из расчета на твердые составные части. Полнота осаждения платины при обработке действием KCl или NH_4Cl зависит, кроме присутствия платины в четырехвалентном состоянии, еще в значительной степени и от концентрации, в которой металл находится в растворе. Однако концентрация раствора никоим образом не должна быть столь высокой, чтобы раствор уже при получении препарата становился вязким.

Синоним. Платинохлористоводородный калий.

Свойства. Мол. вес 486,2. Чисто желтая кристаллическая соль; в воде трудно растворимая, в спирте нерастворимая.

Растворимость в воде:

0	10	20	50	80	100°	
0,74	0,90	1,12	2,17	3,79	5,13 *г*	на 100 *г* воды

ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТ (IV) НАТРИЯ
Na_2PtCl_6

Получение этого препарата проводят путем пропускания хлора над губчатой платиной, смешанной с двойным количеством поваренной соли, до температуры выше 500°, однако никоим образом не выше 660°. Для очистки препарат растворяют в абсолютном спирте, отфильтровывают от NaCl и от металлической платины;

раствор выпаривают и соль высушивают в сушильном шкафу.

Синоним. Платинохлористоводородный натрий.

Свойства. Мол. вес 453,9. Оранжевые, растворимые в воде и спирте кристаллы.

Литература. Wöhler L., Balz Z. anorg. Chem., **149**, 356 (1925).

ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТ (II) КАЛИЯ

K_2PtCl_4

I. Этот препарат получают путем добавления раствора KCl к раствору $PtCl_2$ в соляной кислоте и (в данной прописи) путем медленного упаривания раствора.

Платину в виде мелких обрезков растворяют в фарфоровом или стеклянном сосуде (конической колбе), осторожно не слишком большим пламенем выпаривают раствор до вытеснения окислов азота и растворяют остаток в разбавленной соляной кислоте. После этого H_2PtCl_6 в растворе восстанавливают газообразным сернистым ангидридом. Пропускание SO_2 должно протекать медленно. Процесс восстановления контролируют путем испытания действием NH_4Cl небольших проб, взятых из реакционной смеси, на присутствие в них ионов $PtCl_6^{2-}$. Если при этом не будет наблюдаться осаждение $(NH_4)_2PtCl_6$, пропускание SO_2 следует тотчас же прервать. Избыток SO_2 вызвал бы образование сульфито-комплексов, после чего последующая реакция с KCl была бы неполной и выход поэтому уменьшился бы в значительной степени. После окончания процесса восстановления раствор $PtCl_2$ обрабатывают избытком KCl (на 100 *г* металлической платины 127 *г* KCl), благодаря чему при достаточной концентрации выделяется красная кристаллическая кашеобразная масса. Сырой соли дают постоять в течение ночи, на следующее утро отсасывают ее на нуче и промывают сначала 1—2 раза холодной водой и затем спиртом до исчезновения реакции на ион хлора. После этого соль высушивают на воздухе. Затем соль перекристаллизовывают из горячей воды с добавлением нескольких капель соляной кислоты (на 100 *г* соли 250 *г* воды). Выделившиеся кристаллы представляют собой великолепные рубиново-красные призмы. Эти призмы снова сильно отсасывают и, не промывая, высушивают их на воздухе. Из маточного раствора кристаллов можно осадить оставшуюся в растворе платину действием цинка.

II. При несколько измененном методе исходят из твердого K_2PtCl_6.

Так, например, в стакане емкостью 50 *мл* суспендируют 4,5 *г* K_2PtCl_6 в 35 *мл* воды и добавляют при нагревании на водяной бане до 85—90° и при механическом перемешивании небольшие порции свежеприготовленного раствора SO_2. Эти порции должны сначала составлять 15 раз по 0,6 *мл* и затем 10—15 раз по 0,4 *мл* раствора. После каждого прибавления следует выжидать сначала 2—3 мин., а позднее 3—4 мин. до тех пор, пока двуокись серы не будет использована до конца и пока ее запах не исчезнет. Под конец восстановления, при котором постепенно исчезает твердый осадок, необходимо работать еще медленнее. После полного восстановления раствор упаривают до начала кристаллизации на водяной бане. Смеси дают охладиться, растворяют красный K_2PtCl_4 в 40 *мл* холодной воды, отфильтровывают от минимального остатка K_2PtCl_6 и промывают 5 *мл* воды. Раствор смывают сполна в стакан емкостью 800 *мл*, для чего необходимо затратить еще приблизительно 10 *мл* воды так, чтобы общий объем жидкости составил приблизительно 55—60 *мл*. К раствору при помешивании прибавляют 660 *мл* смеси из равных частей ацетона и эфира. При этом выделяется твердый хлороплатинат. Ему дают осесть, декантируют светложелтую жидкость и промывают соль по методу декантации, затратив для этого сначала три раза по 120 *мл* смеси ацетона с эфиром, затем—три раза по 80 *мл* эфира. Отфильтрованный и высушенный на воздухе продукт реакции перекристаллизовывают из еще горячей, немного подкисленной воды, как было указано при описании метода I.

Свойства. Мол. вес 415,3. Красные кристаллы или светлокрасный порошок. Растворимость (16°) 0,83; (100°) 5,3 в 100 *мл* воды. В спирте нерастворим; при действии спирта происходит восстановление.

Литература. I. Magnus, Pogg. Ann., **14**, 241 (1828). II. Keller R. N., Fernelius W. C., Inorg. Syntheses, II, New York—London, 1946, p. 247.

ОКИСЬ ПЛАТИНЫ (II)

PtO

Из приведенных в литературе методов преимущество имеет метод, рекомендованный Вёлером. Получение PtO по этому методу проводят путем пропускания кислорода над возможно более измельченной губчатой платиной при 510°. Температура никоим образом не должна превышать 560°.

Свойства. Совершенно не содержащий воды черный порошок, легко растворимый в царской водке. При обыкновенной температуре мгновенно восстанавливается действием водорода, накаляясь и образуя серую

губчатую платину. При атмосферном давлении разлагается при 560°, согласно уравнению:

$$2PtO = 2Pt + O_2$$

Литература. Wöhler L., Z. Elektrochem., **15**, 136 (1909).

ДВУОКИСЬ ПЛАТИНЫ [ОКИСЬ ПЛАТИНЫ (IV)]

$PtO_2 \cdot xH_2O$

I. Совершенно безводную PtO_2 получить, не прибегая к реакции разложения, не удается. PtO_2, содержащую воду с переменным содержанием, также получить в чистом виде нелегко. Из всех методов следует предпочесть метод Вёлера и Фрея. По этому методу из раствора химически чистой концентрированной H_2PtCl_6 осаждают действием концентрированного раствора Na_2CO_3 при кипячении красно-бурый гидрад двуокиси платины. Этот гидрат для очистки от хлоридов сильно кипятят с разбавленным раствором соды и с дестиллированной водой после того, как в результате нагревания в течение многих часов в сушильном шкафу до 200° он сделается нерастворимым в кислотах. После этого его обрабатывают для удаления щелочи разбавленной серной кислотой и дестиллированной водой. После фильтрования препарат высушивают на водяной бане.

Свойства. После кратковременного высушивания препарат сначала окрашен в соломенно-желтый цвет. Этот цвет переходит при высушивании через охряный в темнокоричневый. После этого двуокись становится нерастворимой в кислотах.

Литература. Wöhler L., Z. anorg. Chem., **40**, 436 (1904).

II. В стакане емкостью 50 *мл* добавляют к 9 *г* $NaNO_3$ 10 *мл* 10%-ного раствора H_2PtCl_6 и при непрерывном помешивании стеклянной палочкой выпаривают раствор досуха на покрытой асбестом проволочной сетке. Следует, безусловно, избегать местного плавления смеси. Затем 100 *г* $NaNO_3$ нагревают в стакане емкостью 400 *мл* до 520° (необходимо при этом производить контроль температуры при помощи термопары!) и сразу прибавляют к этой смеси высушенный до пылевидного состояния мелкоистертый продукт выпаривания упомянутого выше раствора. Затем удаляют пламя горелки. Платина тотчас же количественно выпадает в виде оливково-бурой двуокиси, которая быстро оседает на дно. Во время охлаждения и затвердевания препарата стакан поворачивают таким образом, чтобы содержащийся в нем продукт затвердел, распределившись по стенкам стакана. Таким путем можно предотвратить растрескивание стакана.

Охладившуюся затвердевшую массу растворяют приблизительно в 2 *л* воды и жидкость отсасывают от осадка. Осадок несколько раз промывают водой, обращая внимание на то, чтобы он оставался все время влажным и покрытым слоем воды, так как в противном случае получается коллоидный раствор. Наконец, осадок высушивают над $CaCl_2$ в эвакуированном эксикаторе.

Свойства. Тяжелый коричневый порошок, не растворяющийся в царской водке. При обработке спиртовой суспензии водородом этот порошок становится черным и быстро оседает на дно. Полученный таким путем осадок растворим в царской водке. Двуокись платины является очень активной контактной массой для проведения гидрирования групп C=C и C=O.

Литература. Framton V. L., Edwards J. D. Jr., Henze H. R., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4432 (1951).

ГЕКСАГИДРОКСОПЛАТИНАТЫ (IV)

$Na_2Pt(OH)_6 \cdot xH_2O$, $K_2Pt(OH)_6 \cdot xH_2O$

Водные растворы Na_2PtCl_6 или K_2PtCl_6 кипятят с NaOH и затем обрабатывают их спиртом. Осадок состоит из бесцветных маленьких кристалликов. После фильтрования осадок высушивают на воздухе. Содержание гидратной воды в соли достигает в зависимости от условий осаждения 0,5—3 молей воды. Водные растворы обеих солей представляют собой электролиты, весьма пригодные для получения платиновых электролитических покрытий.

МОНОСУЛЬФИД ПЛАТИНЫ

PtS

PtS получают путем нагревания хорошо перемешанных смесей весьма тонко измельченной губчатой платины и порошкообразной серы или путем разложения кипящего раствора $PtCl_2$ при пропускании через него H_2S или при добавлении раствора сульфида щелочного металла. Черный осадок поддается промыванию и высушиванию, не претерпевая при этом каких-либо изменений.

Свойства. Нерастворим в кислотах даже при кипячении. На воздухе PtS выделяет при нагревании металлическую платину.

ДВУСЕРНИСТАЯ ПЛАТИНА (ДИСУЛЬФИД ПЛАТИНЫ)

PtS_2

PtS_2 получают путем пропускания H_2S в горячий раствор H_2PtCl_6 в соляной кислоте в виде темнокоричневого осадка.

Осаждение сероводородом можно ускорить и легко сделать количественным при добавлении к слабоподкисленному раствору платины 5%-ного раствора $MgCl_2$ и при последующем насыщении газообразным H_2S. После удаления избытка H_2S кипячением можно тотчас же отфильтровать PtS_2 и осторожно высушить ее.

Свойства. Нерастворима в соляной и серной кислотах, однако растворима в азотной кислоте и в особенности в царской водке. Несмотря на то что платина принадлежит к группе элементов, способных образовывать сульфокислоты, PtS_2, полученная указанным методом, лишь с трудом растворяется в бесцветном растворе сульфидов щелочных металлов и в желтом растворе сульфида аммония. Причиной этого, вероятно, являются процессы старения или присутствие некоторого количества моносульфида платины, образующейся благодаря восстановлению PtS_2 (см. также Handbuch d. analyt. Chem. Fresenius—Jander, qualitativer Teil).

ТЕТРАЦИАНОПЛАТИНАТ (II) КАЛИЯ, ТЕТРАЦИАНОПЛАТИНАТ (II) БАРИЯ $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$, $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$

Обе соли получают путем осаждения в соответствии с уравнениями:

$$PtCl_2(K_2PtCl_4) + 4KCN = \underset{(\cdot 3H_2O)}{K_2Pt(CN)_4} +$$

266,14 415,26 260,48 431,57

$$+ 2KCl\ (4KCl)$$

149,12 (298,24)

$$K_2Pt(CN)_4 + BaCl_2 = BaPt(CN)_4 + 2KCl$$

$(\cdot 3H_2O)$ $(\cdot 2H_2O)$ $(\cdot 4H_2O)$

431,57 244,31 508,75 149,12

В хорошо действующем вытяжном шкафу вливают раствор $PtCl_2$ или K_2PtCl_4 в насыщенный на холоду раствор KCN. Выделяющийся $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ отсасывают на нуче. Для получения бариевой соли эту калиевую соль растворяют в воде и обрабатывают концентрированным водным раствором $BaCl_2$. Выделяющуюся соль, имеющую состав $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$ отсасывают и промывают холодной водой.

Синоним Платиноцианюр калия-бария.

Свойства. $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$: двуцветная соль, синего и желтого цветов, хорошо растворимая в горячей воде; при охлаждении ее главная масса очень быстро выделяется обратно из раствора. D 2,455. Кристаллизуется по типу D_{2h}. $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$: кристаллы отличаются красивой многоцветностью (плеохроизмом) с фиолетово-синим отблеском на призматических гранях, а в направлении кристаллографической оси желто-зеленого цвета. Растворимость 3,5 $г$ в 100 $г$ воды (20°). D 2,076. Кристаллизуется по типу C_{2h}.

ТЕТРАЦИАНОПЛАТИНАТ (II) МАГНИЯ $MgPt(CN)_4 \cdot 7H_2O$

Раствор $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ с небольшим количеством $MgSO_4$ упаривают, не обращая внимания на образующийся осадок, на водяной бане. После этого смесь солей экстрагируют абсолютным спиртом, содержащим небольшую примесь эфира, выпаривают эту вытяжку и высушивают осадок на воздухе.

Синоним. Платиноцианюр магния.

Свойства. Призмы от кроваво- до карминовокрасного цвета, сгруппированные в розетки; на боковых гранях эти призмы обладают металлическим, а на конечных гранях—темнолазурно-синим отблеском.

АММИАЧНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ (II) (платиаки)

Соль Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Первый хлорид Рейзета $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$

К раствору H_2PtCl_4, полученному путем восстановления H_2PtCl_6 (см. стр. 720) добавляют при кипячении избыток концентрированного аммиака, разбавленного вдвое. При охлаждении выделяются темнозеленые кристаллы соли Магнуса. При продолжении нагревания с избытком аммиака и перемешивании независимо от образующегося при этом осадка эта соль снова исчезает и раствор вскоре обесцвечивается. Он содержит после этого $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$—первый хлорид Рейзета. Эту соль можно непосредственно осадить путем добавления спирта в виде бесцветных кристаллов, однако для получения ее в более чистом виде сначала выделяют соль Магнуса.

Для этого необходимо иметь раствор H_2PtCl_4, количество которого точно эквивалентно количеству хлорида Рейзета. Проще всего этого можно достигнуть, разделив сначала данное количество раствора H_2PtCl_4 на две совершенно одинаковые части и переведя только одну из этих частей описанным образом в $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Избыток NH_3 удаляют как можно полнее путем нагревания на водяной бане. При постепенном объединении обоих растворов и перемешивании выделяется в чистом виде зеленая соль Магнуса.

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + H_2PtCl_4 = [Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 2HCl$$

Осадку дают осесть, декантируют маточный раствор и промывают осадок небольшими порциями горячей воды на нуче до тех пор, пока промывные воды не перестанут давать реакцию

на присутствие иона SO_4^{2-}. Соль Магнуса после этого можно считать чистой. Ее можно подвергнуть высушиванию.

Для переведения в чистый хлорид Рейзета еще влажную соль Магнуса обливают сначала в стакане небольшим количеством разбавленной соляной кислоты, а после этого обрабатывают ее избытком концентрированного аммиака. Смесь нагревают до слабого кипения и непрерывно перемешивают до тех пор, пока постепенно не наступит растворение. Испаряющийся аммиак время от времени должен быть восполняем, так что первоначальный объем раствора остается неизменным. После полного растворения зеленой соли раствор упаривают до тех пор, пока он будет лишь слабо пахнуть аммиаком. Затем его нейтрализуют по лакмусу, добавляют 1 *мл* концентрированной соляной кислоты, обрабатывают десятикратным объемом смеси из равных частей спирта и ацетона. После часового оседания белого осадка его промывают несколько раз методом декантации небольшими порциями смеси спирта с ацетоном, отсасывают при промывании чистым ацетоном и высушивают полученный таким образом хлорид Рейзета на воздухе.

Свойства. Хлорид Магнуса: темнозеленые игольчатые кристаллы; в воде растворяется с большим трудом; при нагревании сухой соли до 290° быстро переходит в *транс*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$. Первый хлорид Рейзета: бесцветные тетрагональные игольчатые кристаллы; растворимость около 20 *г* в 100 *г* воды (20°); при нагревании растворимость повышается; нерастворим в спирте, ацетоне, эфире; при перекристаллизации или упаривании из водных растворов образуется гидрат $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$.

Второй хлорид Рейзета

транс-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

Первый хлорид Рейзета нагревают до 250° до прекращения выделения аммиака. При этом образуется *транс*-диамминдихлороплатина (II)

$$\underset{334,26}{[Pt(NH_3)_4]Cl_2} = \underset{300,20}{[PtCl_2(NH_3)_2]} + \underset{34,06}{2NH_3}$$

То же самое соединение в смеси с NH_4Cl получают при выпаривании первого хлорида с большим количеством избыточной концентрированной соляной кислоты и экстрагировании холодной водой NH_4Cl из остатка после выпаривания.

Очистку продукта осуществляют путем перекристаллизации из горячей воды или путем его превращения в нитрат действием $AgNO_3$ и вторичного осаждения хлорида из раствора нитрата действием концентрированной соляной кислоты.

Свойства. Желтый, как серный цвет, кристаллический порошок, очень трудно растворимый в холодной воде [0,7 *г*/100 *г* (100°)]. Разлагается при нагревании выше 340°.

Хлорид Пейроне *цис*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

I. Холодный прозрачный раствор 20 *г* $(NH_4)_2PtCl_4$ в 100 *мл* воды обрабатывают 50 *мл* 5 н. раствора аммиака и оставляют раствор стоять в закрытом сосуде при 0° в течение 12—48 час. Кристаллический осадок содержит хлорид Пейроне и некоторое количество соли Магнуса. Смесь отсасывают и промывают ледяной водой до тех пор, пока фильтрат не перестанет выделять при обработке $PtCl_4^{2-}$ соль Магнуса. Затем хлорид Пейроне экстрагируют на нуче кипящей водой и обрабатывают полученный желтый раствор этой соли одной третью по объему разбавленной вдвое концентрированной соляной кислоты. После стояния в течение 24 час. кристаллический осадок отсасывают, промывают ледяной водой, затем спиртом до нейтральной реакции и, наконец, высушивают на воздухе. Выход—10,7 *г*.

II. Тепловатый раствор 41 *г* K_2PtCl_4 и 27 *г* NH_4Cl в 200 *мл* воды обрабатывают 54,4 *мл* 3,75 н. раствора аммиака (0,204 моля), дают смеси постоять в течение 2 суток при комнатной температуре и еще одни сутки при 0°, сильно отсасывают образовавшийся осадок, хорошо промывают его ледяной водой и высушивают на воздухе. Выход составляет 27,1 *г* продукта, который не отличается безукоризненной чистотой и наряду с *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ еще содержит несколько процентов соли Магнуса и $[Pt(NH_3)_3Cl]_2\,[PtCl_4]$.

Свойства. Желтый кристаллический порошок. Форма кристаллов игольчатая или в виде листочков. Растворимость (0°) 0,26 *г*, (100°) 3 *г* в 100 *мл* воды. При 100° лишь очень медленно переходит в водный раствор; при нагревании сухой соли до 275° быстро переходит в *транс*-соединение.

Литература. Gmelin — Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl., Bd. V, 3, Heidelberg, 1915; Keller R. N., Fernelius W. C., Inorg. Syntheses, II, New York—London, 1946, p. 250; Николаев А. В., Известия АН СССР (вып. 6), 1938, стр. 571.

ЧИСТЫЙ ПАЛЛАДИЙ

Pd

Для получения самого чистого палладия, по Вильму, раствор $PdCl_2$ или Na_2PdCl_4 обра-

батывают NH_4Cl, чтобы таким путем осадить могущую содержаться в препарате в небольшом количестве платину в виде $(NH_4)_2PtCl_6$. Фильтрат кипятят с избытком NH_3 и в случае необходимости снова отфильтровывают осадок и подкисляют фильтрат соляной кислотой.

После этого выделяется желтый осадок очень чистого $[PdCl_2(NH_3)_2]$. Нерезко выраженный грязновато-желтый цвет этой соли свидетельствует о том, что она содержит незначительное количество родия в виде $RhCl_3 \cdot 5NH_3$. Это соединение нерастворимо в холодном водном растворе аммиака. Поэтому продукт выдерживают в холодном водном растворе аммиака и выделяют из фильтрата путем повторного осаждения соляной кислотой совершенно чистый хлорид диамминпалладия (II), образующий светложелтый кристаллический осадок. Эту соль восстанавливают путем прокаливания ее в токе водорода. При этом образуется светло-серый губчатый палладий.

Свойства. По внешнему виду напоминает платину. *D* 12,03. Т. пл. 1557°. Отличается значительной поглотительной способностью по отношению к некоторым газам, в особенности по отношению к водороду.

Литература. Wilm Th., Ber. dtsch. chem. Ges., 15, 241 (1882).

КОЛЛОИДНЫЙ ПАЛЛАДИЙ

Для получения коллоидного палладия следует поступать, по Паалю и Амбергеру, следующим образом. 2 *г* протальбиновокислого натрия растворяют в 50 *мл* воды и медленно прибавляют к раствору небольшой избыток едкого натра и затем 1,6 *г* $PdCl_2$ (соответственно 1 *г* палладия), растворенного в 25 *мл* воды. Образовавшуюся красно-бурую прозрачную жидкость обрабатывают по каплям гидратом гидразина. Восстановление наступает тотчас же, сопровождаясь вспениванием жидкости. После трехчасового стояния черный раствор вносят для очистки его от избытка едкого натра, гидрата гидразина и NaCl в диализатор и производят диализ по отношению к воде до прекращения реакции внешней воды на присутствие гидрата гидразина и NaCl. Очищенный таким образом раствор упаривают при 60—70° и под конец выпаривают досуха в вакууме над H_2SO_4. В результате выпаривания образуются черные блестящие пластинки, растворяющиеся без остатка в воде.

Свойства. Раствор препарата в отраженном свете непрозрачен и имеет черный цвет; в проходящем свете он в тонком слое прозрачен и окрашен в черно-бурый цвет с зеленоватым отблеском. В сухом состоянии устойчив. В коллоидном растворе 1 объем препарата, содержащего около 50% палладия, может поглощать приблизительно в 3000 раз больший объем водорода.

Литература. Paal C., Amberger, Ber. dtsch. chem., Ges., 37, 134 (1904).

ПАЛЛАДИЕВАЯ ЧЕРНЬ

Для получения палладиевой черни водный раствор соли двухвалентного палладия восстанавливают по Бёттгеру формиатом натрия. При обычной температуре реакция протекает медленно, при 50° она происходит тотчас же.

Свойства. По К. Паалю, палладиевая чернь в виде водной суспензии поглощает 12 000 объемов водорода, в то время как в сухом состоянии она способна поглотить не более 870 объемов водорода.

Литература. Jahresber. d. phys. Vereins Frankfurt a. M., (1872—1873), S. 11.

АСБЕСТ, ПОКРЫТЫЙ ПАЛЛАДИЕМ

Покрытый палладием асбест получают по методу, вполне аналогичному методу получения платинированного асбеста (см. стр. 716).

ДВУХЛОРИСТЫЙ ПАЛЛАДИЙ [ХЛОРИД ПАЛЛАДИЯ (II)] $PdCl_2$; $PdCl_2 \cdot 2H_2O$

$PdCl_2$

Безводную соль $PdCl_2$ получают, нагревая фарфоровую лодочку с рыхлым губчатым палладием, помещенную в стеклянную трубку, в токе сухого хлора до темнокрасного каления.

Свойства. Вещество темнокрасно-бурого цвета; очень гигроскопичное, легко растворимое в воде. *D* 4,00.

$PdCl_2 \cdot 2H_2O$

Губчатый палладий или компактный палладий растворяют в соляной кислоте с добавлением незначительного количества азотной кислоты. При упаривании этого раствора $PdCl_2$ образуются красивые темнокоричневые призматические устойчивые на воздухе иглы $PdCl_2 \cdot 2H_2O$.

Свойства. Будучи нагрет в сушильном шкафу до температуры выше 80°, $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ обезвоживается и образует тогда черно-коричневую кристаллическую массу. Водный раствор приобретает при обработке CO, метаном и другими восстанавливающими газами черный цвет, выделяя металлический палладий; после оседания палладия раствор становится прозрачным.

Раствор $PdCl_2$ в качестве реактива на CO. Для получения соответствующего раствора поступают, согласно Винклеру, следующим образом.

0,2 *г* чистого металлического палладия растворяют при незначительном нагревании приблизительно в 10 *мл* царской водки. Раствор выпаривают досуха в фарфоровой чашке емкостью около 50 *мл* на паровой бане. Остаток растворяют в 10 *мл* 20%-ной соляной кислоты

и выпаривают снова досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют еще 3 раза. Окончательный остаток, не содержащий нитрата, растворяют вместе с 2 *г* KBr при легком нагревании в 10 *мл* 1 н. раствора HCl. Раствор, разбавленный водой приблизительно до 150 *мл*, нагревают с несколькими зернышками пемзы и 1 *мл* спирта в конической колбе приблизительно в течение 10 мин. до кипения для восстановления возможно не разложившегося при выпаривании соединения четырехвалентного палладия до соединения двухвалентного палладия и затем для отгонки избытка спирта.

После охлаждения в жидкости растворяют 2,5 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Процеженную через небольшой ватный тампон жидкость разбавляют промывной водой до 200 *мл*. Жидкость красновато-бурого цвета, прозрачная, как кристалл, содержащая $1‰$ палладия, сохраняется без изменения в склянке, закрытой стеклянной притертой пробкой. Для надежности лучше раствор перед употреблением профильтровать. Хранить этот раствор следует в темноте.

Литература. Winkler L. W., Z. anal. Chem., **100**, 321 (1935); **97**, 18 (1934); там же описание метода анализа с применением раствора $PdCl_2$.

ЗАКИСЬ ПАЛЛАДИЯ [ОКИСЬ ПАЛЛАДИЯ (II)]

PdO

Довольно чистый препарат, который является весьма пригодным, в особенности для каталитических целей, получают путем разложения нитрата палладия. 50 *г* $NaNO_3$ выпаривают досуха с раствором $PdCl_2$, содержащим 2 *г* палладия. Смесь, которая при этом расплавляется, нагревают сначала до 270—280°; затем до 350—370°, каждый раз в течение такого времени, какое требуется для прекращения выделения окислов азота, и в заключение в течение короткого времени до 575—600°. Расплавленную смесь выщелачивают 200 *мл* воды так, чтобы PdO оставалась в осадке. Ее промывают 1%-ным раствором $NaNO_3$ и высушивают над H_2SO_4 в вакууме. Препарат содержит еще около 1,5% воды и 2,5% соли щелочного металла. Он может быть получен в более чистом состоянии при прокаливании в атмосфере кислорода, однако в этом случае теряет свою каталитическую активность.

Свойства. Черный порошок. На воздухе устойчив приблизительно до 700°, в атмосфере кислорода—приблизительно до 800°. В царской водке нерастворим, в концентрированной бромистоводородной кислоте растворим. *D* 8,7. Кристаллизуется в тетрагональной системе.

Литература. Gmelin, Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl., Syst.-Nr. 65, Berlin, 1942; Shriner R. L., Adams R., J. Am. Chem. Soc., **46**, 1685 (1924).

ГЕКСАХЛОРОПАЛЛАДИЕВАЯ (IV) КИСЛОТА

H_2PdCl_6

Это соединение, устойчивое лишь в виде разбавленного раствора, образуется при растворении хлорида $PdCl_2$ в царской водке. Раствор имеет почти черный цвет. При взаимодействии с KCl из него выпадает красный осадок K_2PdCl_6, чем он и отличается от раствора двухвалентного палладия. При разбавлении или нагревании раствора выделяется хлор; при этом снова образуется хлорид двухвалентного палладия. Поэтому раствор H_2PdCl_6 в царской водке содержит обыкновенно также и H_2PdCl_4.

Синонимы. Палладиево (IV)-хлористоводородная кислота. Хлорид палладия (IV).

ТЕТРАХЛОРОПАЛЛАДИАТЫ (II)

K_2PdCl_4; Na_2PdCl_4;$(NH_4)_2PdCl_4$

$$\underset{177,6}{PdCl_2} + 2\underset{149,2}{KCl}(2\underset{117,0}{NaCl},\ 2\underset{107,0}{NH_4Cl}) = \underset{326,7}{K_2PdCl_4}[2\underset{294,5}{NaCl},\ \underset{284,6}{(NH_4)_2PdCl_4}]$$

Все три соли получают в виде красивых кристаллов путем добавления к раствору хлорида палладия соответствующих хлоридов щелочных металлов в стехиометрическом соотношении и при медленном упаривании раствора.

Синонимы. Хлорюры палладия-калия, -натрия, -аммония.

Свойства. K_2PdCl_4 кристаллизуется в виде темно-желтых или буроватых призм. В горячей воде растворим легко, в холодной воде растворим трудно. Спирт осаждает эту соль из горячего водного раствора в виде золотисто-желтых листочков. Na_2PdCl_4 представляет собой коричневую, расплывающуюся соль, растворимую также и в спирте. $(NH_4)_2PdCl_4$ кристаллизуется в виде длинных призм оливкового цвета; эта соль поддается перекристаллизации из воды.

СОЛИ ДИАММИНПАЛЛАДИЯ (II)

$[PdCl_2(NH_3)_2]$; $[PdBr_2(NH_3)_2]$

При добавлении к умеренно разбавленному раствору $PdCl_2$ на холоду небольшого избытка аммиака образуется красный осадок так называемой соли Вокелэна. После высушивания она представляет собой кристаллический мясо-красный или темнокрасный порошок и соответствует формуле $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ (аналогичной формуле зеленой платиновой соли Магнуса). При кипячении соли Вокелэна с водой бо́льшая ее часть растворяется и при охлаждении из раствора осаждаются небольшие желтые октаэдрические кристаллы, которые представляют собой *транс*-$[PdCl_2(NH_3)_2]$.

На раствор $PdBr_2$ аммиак оказывает совершенно такое же действие: из смеси выделяется

красный кристаллический осадок $[Pd(NH_3)_4]\cdot PdBr_4$, который переходит при условиях, аналогичных описанным для хлорида, в желтую октаэдрическую соль $[PdBr_2(NH_3)_2]$.

ЧИСТЫЙ РОДИЙ

I. В качестве исходного материала может служить сравнительно чистый хлорид родия-натрия или родия-калия (о получении см. стр. 727). Соль растворяют в воде и кипятят с избытком NH_3, после чего выпаривают. При этом образуется пурпурео-соль $[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$ в виде соломенно-желтого порошка, который подвергают следующей процедуре очистки. Соль сначала выдерживают в течение продолжительного времени в горячей разбавленной вдвое концентрированной соляной кислоте, сильно отсасывают на нуче, высушивают, осторожно разбивают образовавшиеся комочки при помощи расширенного снизу стеклянного шпателя в тонкий порошок; в таком виде вносят соль в холодную концентрированную H_2SO_4 (соль: $H_2SO_4 = 1 : 1\frac{1}{2}$). При этом следует избегать слишком большого избытка H_2SO_4 и нагревание необходимо проводить очень осторожно, так как иначе может образоваться нерастворимый сульфат. При внесении легко образуются небольшие комочки, которые не смачиваются серной кислотой. Их необходимо все время раздавливать стеклянным шпателем. Соль вносят в кислоту небольшими порциями и при постоянном помешивании; выделяющийся HCl образует пузырьки, так что вся масса приобретает довольно пенистую структуру. Размешивание производят до тех пор, пока весь продукт не образует, наконец, густую, вязкую, как мед, освобожденную от всех комочков желтоватую кашеобразную массу, затем добавляют горячей воды и отфильтровывают раствор в концентрированную кислоту, так чтобы образовавшийся раствор по соляной кислоте достиг концентрации, соответствующей разбавленной приблизительно вдвое концентрированной соляной кислоте. Перешедшая в раствор очищенная пурпурео-соль выпадает, если она уже сравнительно хорошо очищена, в виде желтовато-белого осадка.

Этот осадок отсасывают, промывают и высушивают, как было указано выше, и в течение 2 час. кипятят с 5-кратным количеством концентрированной азотной кислоты, затем обрабатывают равным объемом воды, дают в течение ночи выкристаллизоваться пурпурео-нитрату, отфильтровывают его, промывают и один раз перекристаллизовывают из воды. Затем его растворяют в воде и отфильтровывают в соляную кислоту, как было указано выше.

Промывание соли осуществляют при помощи промывных вод, имеющих состав соответствующих маточных растворов. Соль трудно растворима в холодной воде; поэтому под конец ее еще раз очень быстро промывают холодной водой, лучше всего с отсасыванием. Полученный таким образом пурпурео-хлорид осторожно прокаливают в кварцевом тигле, покрытом крышкой (установив этот тигель в графитовый тигель) в газовой или муфельной печи.

II. Согласно Уичерсу и Джилькристу, химически чистый родий получают по следующему методу. Измельченный металлический исходный материал хорошо перемешивают с 1,5-ным количеством по весу NaCl и нагревают смесь в течение 2—4 час. в токе хлора при 600°. Затем продукт охлаждают в токе хлора и образовавшуюся массу растворяют в воде. Нерастворившийся остаток снова подвергают хлорированию до тех пор, пока весь родий не перейдет в раствор. Раствор, разбавленный до содержания 40 *г* родия на 1 *л* воды, фильтруют и нагревают затем на паровой бане, после чего обрабатывают $NaNO_2$ до тех пор, пока красная окраска не перейдет в желтую, для чего потребуется около 500—550 *г* $NaNO_2$ на 100 *г* родия. Затем раствор подвергают кипячению в течение 1 часа. Металлы платиновой группы и некоторые неблагородные металлы переходят в растворимые двойные нитриты, в то время как различные другие неблагородные металлы выпадают в виде гидроокисей или основных солей. Профильтрованный раствор обрабатывают на холоду действием Na_2S и оставляют стоять на ночь. Достаточно 5—10 *г* Na_2S для обработки раствора, содержащего несколько сот граммов родия. Появление запаха H_2S указывает на конец реакции, в результате которой осаждается прежде всего свинец наряду с небольшими количествами палладия, платины, иридия. Фильтрат кипятят для разрушения избытка Na_2S. Очищенный таким образом раствор обрабатывают снова 30—50 *г* $NaNO_2$ на 100 *г* родия для того, чтобы весь родий перешел полностью в двойной нитрит. Охлажденный раствор обрабатывают насыщенным раствором NH_4Cl, благодаря чему выпадает мало растворимая, имеющая в чистом виде белый цвет соль $[(NH_4)_3Rh(NO_2)_6]$. В целях повторной обработки по этому методу соль растворяют в соляной кислоте (1 : 4). Раствор после удаления избытка кислоты обрабаты-

вают $NaNO_2$ и поступают с ним дальше, как указано выше.

Свойства. В порошкообразном виде имеет светло-серый, в сплавленном виде—белый цвет. Т. пл. 1970°. Отличается большей твердостью, чем платина, и труднее поддается механической обработке. Растворимость в кислотах неодинакова для металла в виде корольков и для мелко раздробленной родиевой черни в том виде, как она получается при восстановлении раствора соли. Родий в виде корольков нерастворим во всех кислотах и смесях кислот, и на него не действует расплавленный едкий натр даже при добавлении KNO_3 при темнокрасном калении. При сплавлении родия с $KHSO_4$ он медленно переходит в водорастворимую двойную соль—сульфат родия и щелочного металла; при этом сплавленная смесь окрашивается в темнокрасный цвет, а при более значительном содержании родия—в черный цвет.

Литература. Wichers E., Gilchrist R., Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., **76**, 619 (1928).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ РОДИЙ [ХЛОРИД РОДИЯ (III)]

$RhCl_3$

Безводный хлорид получают путем нагревания металла в токе хлора приблизительно до 400°. Выше 800° он снова распадается с выделением металла и хлора. Эта соль представляет собой нерастворимое в воде и кислотах красное вещество.

Упомянутая ниже гидроокись родия (III), однако, легко растворяется в соляной кислоте с желтым окрашиванием. При выпаривании раствора остается содержащий воду хлорид $RhCl_3 \cdot xH_2O$ ($x \sim 3$—4) в виде красной расплывающейся массы, которую в противоположность названному выше продукту следует обозначать как «растворимый в воде хлорид родия». При нагревании выше 200° этот хлорид переходит в нерастворимый в воде $RhCl_3$.

ГЕКСАХЛОРОРОДИАТЫ (III)

$K_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$; $Na_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$; $(NH_4)_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$

Для получения этих солей сначала приготовляют $RhCl_3$ путем пропускания хлора над губчатым родием приблизительно при 400°. Часть этого соединения смешивают с 2—3 частями NaCl, KCl или NH_4Cl и снова нагревают в токе хлора приблизительно до 300°. Из раствора этих продуктов хлорирования выкристаллизовываются при медленном упаривании $Na_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$ в виде темновишневых, легко растворимых в воде призм, $K_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$—в виде труднорастворимых красных призм или $(NH_4)_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$—в виде легко растворимых красивых рубиново-красных призм.

ОКИСЬ РОДИЯ (III)

Rh_2O_3

I. Безводную окись получают путем сильного нагревания нитрата в виде губчатой серой массы, нерастворимой в кислотах. Водородом она легко восстанавливается.

II. Rh_2O_3 получают в виде препарата превосходной чистоты также и при нагревании $RhCl_3$ в токе кислорода до 750—800° до прекращения выделения хлора.

III. Гидрат $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ с большим содержанием воды получают, медленно добавляя к растворам родиевых солей концентрированный раствор едкого кали. При этом выделяется лимонно-желтый осадок, который после промывания и высушивания переходит в бледножелтый порошок. Этот порошок не окончательно очищен от примеси щелочи; он нерастворим в воде, однако легко растворим в кислотах. Он при прокаливании легко снова переходит в безводную нерастворимую в кислотах Rh_2O_3.

Синоним. Гидроокись родия (для $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$).

Литература. I. Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8 Aufl., Bd. Rhodium, S. 46.

II. Wöhler L., Müller W., Z. anorg. Chem., **149**, 134 (1925); Schenk R., Finkner F., Ber. dtsch. chem. Ges., **75**, 1962 (1942).

III. Krauss F., Umbach H., Z. anorg. Chem., **180**, 47 (1929); Grube G., Bau-Tschang G., Z. Elektrochem., **43**, 398 (1937).

СУЛЬФАТ РОДИЯ

$Rh_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$

Получение сульфата родия из гидроокиси родия и серной кислоты, согласно Краусу и Умбаху, приводит в зависимости от условий работы к образованию двух различных препаратов, а именно: к образованию желтого сульфата родия, соответствующего формуле $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$, или к образованию красного сульфата родия, соответствующего формуле $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$.

$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$

Желтый сульфат получают путем растворения влажного гидрата окиси трехвалентного родия [гидроокиси родия (III)] в разбавленной серной кислоте (1 : 10) при температуре, не превышающей 50°. Из этого раствора на холоду сначала при действии KOH снова выделяется гидрат окиси трехвалентного родия при условии, что не будет взят избыток щелочи. Этот осадок промывают на мембранном фильтре до тех пор, пока не перестанет через фильтр про-

ходить коллоидная гидроокись. Затем осадок сильно отсасывают и растворяют без нагревания в разбавленной серной кислоте.

Твердую соль можно получить из этого раствора путем выпаривания раствора в вакууме, экстрагирования остатка абсолютным спиртом и осаждения 10—20-кратным объемом эфира. При этом получают светложелтый мелко-хлопьевидный осадок, который после его отфильтровывания, промывания и высушивания представляет собой легкий беловато-желтый порошок. Выход соли невелик; он не превышает 20%.

$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$

Красный аморфный сульфат родия получают либо при выпаривании раствора изомерной желтой соли, либо путем осаждения из раствора $RhCl_3$ при кипячении гидрата окиси трехвалентного родия, последующего промывания его горячей водой, растворения осадка в горячей разбавленной серной кислоте и выпаривания полученного раствора. Для удаления избытка H_2SO_4 продукт снова растворяют в воде и обрабатывают действием $Ba(OH)_2$ до тех пор, пока не начнет выпадать гидрат окиси трехвалентного родия. Раствор фильтруют и снова выпаривают.

Оба сульфата ведут себя совершенно различно в реакциях осаждения. Из полученного на холоду раствора желтой соли, обнаруживающего кислую реакцию, $BaCl_2$ тотчас же количественно осаждает ион SO_4^{2-}, равно как KOH осаждает родий. Наоборот, красная соль либо вовсе не осаждается, либо частично осаждается лишь постепенно, но никогда количественного осаждения не происходит. Таким образом, в этом случае образуется прочный комплекс.

Литература. Krauss F., Umbach H., Z. anorg. Chem., 180, 42 (1929).

СОЛИ ХЛОРОПЕНТАММИНРОДИЯ (III)

$[RhCl(NH_3)_5]Cl_2 \cdot [RhCl(NH_3)_5](NO_3)_2$

Получение хлорида и нитрата этих соединений, известных также под названием пурпуреосолей, изложено при описании метода получения препарата «Чистый родий».

ЧИСТЫЙ ИРИДИЙ

Ir

Химически чистый иридий получают лучше всего путем прокаливания гексахлороиридиата (IV) аммония $(NH_4)_2IrCl_6$. Для получения особенно чистого препарата рекомендуется прокаливание и повторное осаждение проводить 2—3 раза.

Свойства. Очень твердый и довольно хрупкий металл. Т. пл. 2454°. По отношению к кислотам чрезвычайно устойчив: не растворяется даже в царской водке. Иридий сравнительно легко взаимодействует с хлором, в особенности при добавлении NaCl. При этом образуется двойная хлористая соль с NaCl.

ДВУОКИСЬ ИРИДИЯ [ОКИСЬ ИРИДИЯ (IV)]

IrO_2

I. $$Ir + O_2 = IrO_2$$
$$193{,}1 \quad 32{,}0 \quad 225{,}1$$

Согласно Л. Вёлеру, IrO_2 получают при нагревании мелкораздробленного иридия на воздухе или в токе кислорода. При этом нагревание проводят при температуре, не превышающей 1070°, так как при значительно более высокой температуре двуокись снова разлагается. Обычно образование двуокиси бывает неполным.

II. $$Ir(OH)_4 = IrO_2 + 2H_2O$$
$$261{,}1 \quad 225{,}1 \quad 36{,}0$$

Чистую $Ir(OH)_4$ нагревают приблизительно ½ часа в токе азота до 350°. Менее чистые препараты $Ir(OH)_4$ требуют для их разложения применения более высокой температуры.

Свойства. Черный порошок. В азотной и серной кислотах нерастворим, в соляной кислоте растворим с образованием H_2IrCl_6. Кристаллизуется по типу рутила.

Литература. I. Wöhler L., Witzmann W., Z. anorg. Chem., 57, 323 (1908).
II. Krauss F., Gerlach H., Z. anorg. Chem., 143, 126 (1925).

ГИДРООКИСЬ ИРИДИЯ (IV)

$Ir(OH)_4$

Водный раствор $IrCl_4$, полученный в соответствии с указаниями на стр. 729 путем разложения $(NH_4)_2IrCl_6$ действием хлора, многократно упаривают при 40° до консистенции сиропа и в процессе упаривания снова разбавляют водой для окончательного удаления избытка HCl. Раствор, который снова разбавляют водой, обрабатывают по каплям при кипячении разбавленным раствором KOH до наступления перемены окраски от темнокрасно-бурой через зеленую до синей. Раствор продолжают кипятить еще в течение некоторого времени, для того чтобы образующееся промежуточное соединение трехвалентного иридия окислилось и чтобы осаждение $Ir(OH)_4$ дошло до конца. Крупно-хлопьевидный темносиний осадок отфильтровывают, основательно промывают водой

и, наконец, абсолютным спиртом и высушивают в вакуум-эксикаторе.

Свойства. Мол. вес 261,1. Черно-синий порошок. Будучи изготовлен по описанному методу, практически не содержит примеси хлора и щелочи. При 350° переходит в токе азота в IrO_2.

Литература. Krauss F., Gerlach H., Z. anorg. Chem., **143**, 126 (1925).

ТРЕХОКИСЬ ИРИДИЯ [ОКИСЬ ИРИДИЯ (III)]

$Ir_2O_3 \cdot x\,H_2O$

I. Трехокись иридия получают, по Клаусу, путем нагревания смеси K_3IrCl_6 с двойным количеством K_2CO_3 или Na_2CO_3 приблизительно до 550° в атмосфере двуокиси углерода. Продукт нагревания экстрагируют горячей водой и остаток затем промывают водой, содержащей NH_4Cl. Затем продукт медленно и осторожно высушивают и нагревают до тех пор, пока большая часть образующихся паров NH_4Cl не улетучится, после чего продолжают нагревать до 300—400°. Затем удаляют соляной кислотой еще оставшуюся непоглощенной едкую щелочь.

II. При другом методе исходят из $IrCl_3$, полученного, по Вёлеру и Штрейхеру, путем основательного хлорирования порошкообразного иридия приблизительно при 600°, и нагревают эту соль в кварцевой трубке в токе кислорода до 500° до тех пор, пока первоначально желто-зеленый цвет $IrCl_3$ не перейдет в черно-синий цвет.

Сине-черный порошок.

Литература. Wöhler L., Witzmann W., Z. anorg. Chem., **57**, 323 (1908); Claus, J. prakt. Chem., **80**, 302 (1860); собственные опыты.

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ИРИДИЙ [ХЛОРИД ИРИДИЯ (III)]

$IrCl_3$

I. $$Ir + 1^1/_2Cl_2 = IrCl_3$$
$$193{,}1 \quad 106{,}4 \quad 299{,}5$$

Очень мелкораздробленный иридий помещают в фарфоровой лодочке в трубку из тугоплавкового стекла, вытянутую со стороны поступления газа в тонкий кончик и снабженную с другой стороны притертой пробкой. Через трубку пропускают ток хлора, очищенного от кислорода и содержащего небольшую примесь CO; нагревают трубку горелкой приблизительно до 600° и одновременно освещают ее прямыми лучами солнца или светом горящей магниевой ленты. При этих условиях хлорирование заканчивается приблизительно через 15 мин.

II. $Ir(OH)_4$ нагревают в токе хлора до 240° и одновременно освещают трубку прямыми лучами солнца или горящей лентой магния.

III. Еще один метод получения. $IrCl_3$ можно получить путем разложения $(NH_4)_2IrCl_6$ при 440—550° в токе хлора. Для получения 0,5 *г* препарата необходимо затратить 2 часа.

Свойства. Темнооливково-зеленый порошок. По Штрейхеру до 700° устойчив в атмосфере хлора при давлении, равном 1 *атм*. При 700° цвет переходит в светложелтый.

Литература. Krauss F., Gerlach H., Z. anorg. Chem., **147**, 265 (1925); Wöhler L., Streicher S., Ber. dtsch. chem. Ges., **46**, 1577, 1720 (1913); Streicher S., диссертация, Darmstadt, 1913.

ГЕКСАХЛОРОИРИДИЕВАЯ (IV) КИСЛОТА

H_2IrCl_6

I. $(NH_4)_2IrCl_6$ в растворе разлагают пропусканием хлора при пониженной приблизительно до 4° температуре, после чего упаривают раствор при 40° и 12—15 *мм* рт. ст. до тех пор, пока он не перейдет в темнокоричневую сиропообразную массу. При оставлении этой массы в течение долгого времени в эвакуированном эксикаторе над CaO она затвердевает с образованием кристаллов. Указанные при описываемом методе низкие температуры необходимо поддерживать вследствие образования NCl_3.

II. Раствор $(NH_4)_2IrCl_6$ нагревают с царской водкой на водяной бане до тех пор (например, в течение 10 час.), пока не наступит полное разложение NH_4^+, и продукт упаривают несколько раз с концентрированной соляной кислотой для удаления азотной кислоты.

Литература. I. Vauquelin, Liebigs Ann., **89**, 150, 225 (1845); Gutbier A., Lindner F., Z. phys. Chem., **69**, 304 (1909).

II. Woo S.-C., Yost D. M., J. Am. Chem. Soc., **53**, 884 (1931).

ГЕКСАХЛОРОИРИДИАТ (IV) КАЛИЯ

K_2IrCl_6

В фарфоровой лодочке нагревают смесь мелкораздробленного порошка иридия с двойным по весу количеством KCl при пропускании хлора приблизительно до 400°. По охлаждении сначала экстрагируют избыток KCl путем промывания смеси возможно меньшим количеством холодной воды, затем двойную соль растворяют в кипящей воде и раствор медленно упаривают в фарфоровой чашке. K_2IrCl_6 кристаллизуется в виде небольших блестящих красновато-чер-

ных октаэдров, которые при перетирании образуют красный порошок. При экстрагировании кипящей водой добавляют несколько капель азотной кислоты во избежание образования K_3IrCl_6 и для переведения возможно присутствующего трехвалентного иридия в четырехвалентный.

По Гутбиру и Линднеру, при смешивании горячих растворов хлорида четырехвалентного иридия и KCl и последующем медленном упаривании раствора также получают K_2IrCl_6.

Литература. Gutbier A., Lindner F., Z. phys. Chem., **69**, 304 (1909).

ГЕКСАХЛОРОИРИДИАТ (IV) АММОНИЯ

$(NH_4)_2IrCl_6$

Смесь порошкообразного металлического иридия и двойного по весу количества NaCl переводят путем нагревания в токе хлора до 400° в Na_2IrCl_6 (см. также получение аналогичной соли K_2IrCl_6), и растворяют эту соль в небольшом количестве воды. Из раствора или также из полученных иным путем растворов солей иридия (IV) получают при добавлении NH_4Cl труднорастворимую соль $(NH_4)_2IrCl_6$.

Синоним. Хлорид аммония-иридия(IV).

Свойства. Черно-красные октаэдры. Растворимы на холоду в количестве около 5 *г*, при 100°—в количестве около 10 *г* в 100 *мл* воды. *D* 3,03; кристаллизуется по типу K_2PtCl_6.

ГЕКСАХЛОРОИРИДИАТ (III) КАЛИЯ

K_3IrCl_6

I. Ток водорода пропускают над K_2IrCl_6, помещенным в кварцевой или фарфоровой лодочке, и слабо нагревают соль (не выше 150°).

II. Другой метод заключается в нагревании K_2IrCl_6 приблизительно до 350° и в экстрагировании остатка горячей водой. Из образовавшегося раствора выделяется при упаривании K_3IrCl_6.

III. Можно также получить тот же препарат путем нагревания возможно более концентрированного раствора K_2IrCl_6 со свежеприготовленной сероводородной водой до тех пор, пока окраска не превратится в оливково-зеленую. Затем добавляют KCl и получают кристаллический осадок $K_3IrCl_6 \cdot H_2O$, который также может быть обезвожен. Совершенно аналогичным путем можно также восстановить соль действием SO_2, после чего ее необходимо нейтрализовать действием K_2CO_3.

Синоним. Хлорид калия-иридия (III).

Свойства. Мол. вес 523,1 (безводная соль). Темно-оливково-зеленые кристаллы, легко растворимые в воде, нерастворимые в спирте.

ХЛОРИД ХЛОРОПЕНТАММИНИРИДИЯ (III)

$[IrCl(NH_3)_5]Cl_2$

Эту соль получить в совершенно чистом виде удается с большим трудом при растворении чистых хлоридов иридия или их двойных солей с хлоридами щелочных металлов в воде. К этому раствору добавляют в большом избытке аммиак и раствор нагревают с обратным холодильником до кипения. После удаления аммиака к раствору добавляют в большом избытке соляную кислоту, выпаривают досуха и по крайней мере 1 раз перекристаллизовывают желто-красную соль.

ЧИСТЫЙ РУТЕНИЙ

Ru

Получение чистого рутения осуществляется, по Гутбиру и Тренкнеру, следующим образом.

Порции до 30 *г* тонкоизмельченного металла нагревают в течение около 3 час. сначала до темнокрасного каления в токе кислорода, причем осмий, который является постоянным спутником, сопровождающим в большем или меньшем количестве рутений, количественно отгоняется. Частично окислившийся при этом рутений восстанавливают в токе водорода; после этого каждые 9 частей металла сплавляют в плоской серебряной чашке с 75 частями самого чистого едкого кали и с 9 частями самого чистого KNO_3.

Затем зеленый расплав поддерживают еще в течение ½ часа в жидком состоянии и дают ему охладиться. После этого продукт реакции разбивают на малые куски и растворяют в тепловатой воде.

Полученный раствор, окрашенный в оранжево-желтый цвет, выливают в емкую тубулированную реторту. Шейку этой реторты соединяют со стеклянной трубкой длиной в 2 *м* и лежащей в наполненной смесью льда с поваренной солью жестяной ванне приблизительно такой же длины таким образом, чтобы эта шейка реторты возможно дальше проникала в стеклянную трубку. После присоединения конца стеклянной трубки к колбе, наполовину наполненной 30%-ным раствором едкого кали, через тубус реторты пропускают быстрый ток сухого хлора. При этом жидкость нагревается до такой степени, что уже через самое корот-

кое время RuO_4 перегоняется в виде золотисто-желтых капелек, которые затвердевают в охлажденной трубке, образуя желто-красную массу.

Как только образование четырехокиси рутения ослабеет, содержимое реторты при непрерывном пропускании хлора нагревают при помощи микрогорелки до 80—90°, и всю операцию прерывают лишь после того, как в подставленной колбе станут заметными желтые пары, состоящие из смеси RuO_4 и хлора.

Ввиду того что после удаления осмия подобное летучее соединение может при данных условиях образовывать только рутений, все примеси остаются в реторте. Для переведения четырехокиси в металл смывают тепловатой водой RuO_4 из трубки в фарфоровую чашку и восстанавливают ее после наступления полного растворения тотчас же абсолютным спиртом (если спирт будет прибавлен до наступления полного растворения, то могут произойти сильные взрывы!). Полученную жидкость, имеющую вид чернил, упаривают затем на водяной бане и остаток восстанавливают действием чистого водорода до элементарного рутения.

Свойства. В зависимости от метода получения продукт имеет либо матово-серый, либо серебристо-белый цвет. Он очень тверд и хрупок и поддается растиранию в порошок. Т. пл. $> 1950°$. При плавлении часть металла окисляется и улетучивается в виде RuO_4, устойчивой при весьма высокой температуре. При этом распространяется характерный резкий запах. *D* 12,43.

Литература. Gutbier A., Trenkner C., Z. anorg. Chem., **45**, 167 (1905).

ГИДРОКСИХЛОРИД РУТЕНИЯ (IV)

$Ru(OH)Cl_3$

При нагревании на водяной бане RuO_4 с концентрированной соляной кислотой получают темнокоричневый раствор, который, по Реми и Вагнеру, содержит хлорид четырехвалентного рутения. Протекающая с отщеплением хлора реакция образования этого соединения в случае ее замедления может быть ускорена добавлением нескольких капель спирта. Путем упаривания полученных растворов удается получить темнокоричневый продукт состава, соответствующего формуле $Ru(OH)Cl_3$. Этот препарат на основании прежних неправильных допущений часто называют «водорастворимым треххлористым рутением».

Свойства. Темнокоричневая солевая масса; в воде очень легко растворима. Повидимому, в ней всегда содержится некоторое количество $RuCl_3$.

Литература. Gutbier A., Trenkner C., Z. anorg. Chem., 45, 167 (1905); Remy H., Lührs A., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 917 (1928); **62**, 201 (1929); Remy H., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 2110 (1928).

ТРЕХХЛОРИСТЫЙ РУТЕНИЙ [ХЛОРИД РУТЕНИЯ (III)]

$RuCl_3$; $RuCl_3 \cdot H_2O$

$RuCl_3$

I. По Реми и сотрудникам, смесь тщательно высушенного хлора с CO пропускают сначала в отношении 1 : 4 над лодочкой с порошкообразным рутением, помещаемой в тугоплавкую стеклянную трубку. После вытеснения последних остатков воздуха трубку нагревают до 700—800° при одновременном повышении содержания хлора в газовой смеси. Начало реакции может быть явственно установлено по сильному вспучиванию. Под конец лодочку поддерживают в течение $^1/_2$ часа при температуре усиленного красного каления, пропускание CO ограничивают все более и более и, наконец, совершенно приостанавливают. После охлаждения в токе хлора получают красивые кристаллические продукты.

II. Без применения CO можно, по Вёлеру и Гальцу, получить $RuCl_3$, нагревая металл с NaCl до 700° в токе хлора, затем восстанавливая продукт реакции при 400° водородом и промывая его, после чего полученный таким образом мелкораздробленный бархатно-черный металл хлорируют при 800°.

III. К получению безводного $RuCl_3$ приводит также и метод Реми и сотрудников, согласно которому остаток от выпаривания продуктов взаимодействия RuO_4 с соляной кислотой обезвоживают в токе HCl и восстанавливают. Однако этот процесс является очень трудоемким.

Свойства. Мол. вес 208,1. По методу I образуются прекрасно кристаллизующиеся блестящие черные листочки; в воде они нерастворимы. По методу III получается вещество, окрашенное в темный цвет, растворимое, хотя и очень медленно, в воде и в разбавленной соляной кислоте. Чем выше температура, при которой было проведено получение, тем меньше растворимость продукта. *D* 3,11.

Литература. I. Remy H. (в сотрудничестве с M. Köhn), Z. anorg. Chem., **137**, 365 (1924); Remy H., Wagner Th., ibid., **168**, 2 (1928).

II. Wöhler L., Balz Ph., Z. anorg. Chem., **139**, 413 (1924).

III. Remy H., Wagner Th., Z. anorg. Chem., **168**, 2 (1928); Remy H., Lührs A., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 920 (1928).

$RuCl_3 \cdot H_2O$

Ввиду того что растворы трехвалентного рутения в соляной кислоте при нагревании, в частности при упаривании, частично окисляются кислородом воздуха, продажный «растворимый треххлористый рутений» не свободен от примеси четырехвалентного рутения. Из этих растворов получают чистые препараты с составом, соответствующим формуле $RuCl_3 \cdot H_2O$, путем электролитического восстановления.

В прямоугольный стеклянный сосуд емкостью 200 *мл* погружены в качестве катода пластинка из платинированной платины (40×35 *мм*) и в качестве анода блестящая платиновая пластинка, находящаяся внутри вставленного в сосуд небольшого глиняного цилиндра. Католитом является 0,03 *М* раствор продажного $RuCl_3$ или остаток от выпаривания, соответствующий приблизительно формуле $Ru(OH)Cl_3$. Этот католит в отношении HCl имеет 2 н. концентрацию. В качестве анолита служит 2 н. раствор HCl. При хорошем перемешивании проводят электролиз при токе 0,03—0,1 *а*, отдельно контролируя катодный потенциал. Первоначально темнокоричневая окраска раствора медленно осветляется. Электролиз заканчивают, когда катодный потенциал устанавливается на постоянном значении —0,01 *в* и когда начинается выделение водорода. Восстановленный раствор должен иметь красный цвет. Изменение окраски в сторону посинения указывает на нежелательное образование соединений двухвалентного рутения.

Упаривание красного раствора $RuCl_3$ для кристаллизации должно производиться без доступа воздуха во избежание обратного окисления кислородом воздуха. Для этой цели круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, очищают от воздуха путем полного вытеснения последнего газообразным хлористым водородом. После этого восстановленный электролитически раствор вводят в колбу из капельной воронки. Его упаривают при пропускании HCl и кипячении до сиропообразной консистенции и, наконец, при 80—100°—досуха. Затем продукт в заключение еще высушивают в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4 до постоянного веса.

Полученная таким образом соль не содержит соединений четырехвалентного рутения, и ее состав соответствует формуле.

Литература. Grube G., Fromm G., Z. Elektrochem., 46, 661 (1940).

ГЕКСАХЛОРОРУТЕНИАТ (IV) АММОНИЯ

$(NH_4)_2RuCl_6$

Эту соль получают путем обработки раствора хлорида рутения концентрированным раствором NH_4Cl и упаривания раствора на воздухе. Она кристаллизуется при упаривании в виде темнокрасного кристаллического порошка.

Синоним. Хлорид аммония-рутения.

ДВУОКИСЬ РУТЕНИЯ [ОКСИД РУТЕНИЯ (IV)]

RuO_2

RuO_2 получают, по Реми и Кёну, нагреванием мелкораздробленного металлического рутения приблизительно до 1000° в токе хорошо высушенного кислорода. Далее его можно получить путем прокаливания на воздухе осажденного сероводородом RuS_2 или, по Вёлеру и сотрудникам, путем нагревания чистого $RuCl_3$ в токе кислорода при 600—700°.

Свойства. Черно-серый порошок с металлическим блеском с зеленым и синим отблесками, нерастворимый в кислотах. Легко восстанавливается при действии водорода уже при умеренном нагревании. *D* 7,0. Кристаллизуется по типу рутила.

Литература. Remy H. (в сотр. с Köhn M.), Z. anorg. Chem., **137**, 381 (1924); Wöhler L., Balz Ph., Metz L., ibid., **139**, 213 (1924).

ЧЕТЫРЕХОКИСЬ РУТЕНИЯ [ТЕТРАОКСИД РУТЕНИЯ (VIII)]

RuO_4

RuO_4 получают при пропускании хлора через раствор рутениата щелочных металлов, как это подробнее изложено при описании метода получения рутения в чистом виде.

По другому методу (Руффа и Видица) порошок рутения сплавляют с $KMnO_4$ и KOH и образовавшийся рутениат разлагают в горячем виде серной кислотой при пропускании двуокиси углерода, причем отгоняют RuO_4:

$$\underset{101,7}{Ru} + 2KMnO_4 + 4KOH = \underset{243,9}{K_2RuO_4} + 2K_2MnO_3 + \underset{36,0}{2H_2O}$$

$$3K_2RuO_4 + 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 3RuO_4 + 4K_2SO_4 + 2MnO_2 + 4H_2O$$

Для получения легкоплавкой смеси берут на 1 часть рутения в круглых числах 2 части

$KMnO_4$ и около 20 частей KOH. Темнозеленую смесь после добавления перманганата поддерживают в жидком состоянии еще в течение $^1/_2$—1 часа. По охлаждении растворенную в воде массу при помощи капельной воронки приводят в колбе во взаимодействие еще с одной частью $KMnO_4$, содержащей H_2SO_4, разбавленную в соотношении 1 : 3. В качестве приемника служит сначала колба, содержащая немного воды и охлаждаемая льдом, и затем склянка, содержащая 7%-ный раствор NaOH. Серную кислоту добавляют до перемены окраски от зеленой до красной, затем добавляют еще H_2SO_4 в количестве $^1/_5$ объема содержащейся жидкости, пропускают через раствор быстрый ток воздуха и нагревают его до 40—50°. В первом охлаждаемом льдом приемнике быстро образуются длинные золотисто-желтые иглы RuO_4. В растворе после долгого стояния образуется оранжево-желтый раствор рутениата. В заключение раствор нагревают до кипения и отгоняют последние следы RuO_4 с водяным паром. Выход почти теоретический.

Свойства. Золотисто-желтая масса, образующая кристаллические ромбические призмы, очень летучая, испаряется уже при обыкновенной температуре; распространяет характерный запах, который можно сравнить с запахом азотистой кислоты или озона, очень сильно раздражает легкие, однако в противоположность OsO_4 не оказывает действия на глаза. Плавится при 25°, образуя оранжево-красную жидкость. Растворимость в воде значительна: 20,3 *г* на 1 *л* (20°).

Литература. Ruff O., Vidic E., Z. anorg. Chem., **136**, 49 (1924).

РУТЕНИАТ КАЛИЯ И ПЕРРУТЕНИАТ КАЛИЯ

$K_2RuO_4 \cdot H_2O$; $KRuO_4$

Путем нагревания тонкоизмельченного рутения с KOH при добавлении $KClO_3$ или KNO_3 можно получить темнозеленый плав, который жадно притягивает воду и растворяется в ней с оранжево-красной окраской. Из раствора кристаллизуется при упаривании рутениат калия $K_2RuO_4 \cdot H_2O$ в виде призм, имеющих зеленоватый отблеск, а в тонких слоях—просвечивающих красным цветом. При пропускании хлора через красный раствор последний сначала окрашивается в зеленый цвет вследствие образования перрутениата. При продолжении пропускания хлора образуется RuO_4. Однако, если до образования последнего приостановить пропускание хлора, при охлаждении будет выделяться перрутениат калия $KRuO_4$ в виде черных квадратных кристалликов. Перрутениаты в противоположность рутениатам при температуре выше 200° не отличаются устойчивостью.

Литература. Gutbier A., Falco F., Zwicker H., Z. anorg. Chem., 22, 490 (1909); Krauss F., ibid., **132**, 306 (1924).

ЧИСТЫЙ ОСМИЙ

Os

Для получения в чистом виде осмия его в виде порошка переводят в раствор в окислительном щелочном сплаве. Из водного раствора этого сплава азотная кислота вытесняет летучую четырехокись осмия OsO_4, которую в токе воздуха перегоняют в приемник, наполненный водным раствором едкого натра, где она и поглощается. Из щелочного раствора осмий осаждают в виде OsS_2. OsS_2 обычным порядком восстанавливают до металла.

Получение осмия по этому методу проводится почти так же, как описанное выше получение чистого рутения. Мелкораздробленный продукт сплавляют с KOH с добавлением KNO_3 при красном калении. Охлажденный сплав растворяют в реторте водой. После этого добавляют азотную кислоту до кислой реакции, и затем выделившуюся OsO_4 перегоняют в токе воздуха или кислорода в приемник, наполненный раствором едкого натра, в котором она и поглощается. Полученный дестиллят обрабатывают H_2S, причем осмий выпадает количественно в виде OsS_2. Отфильтрованный осадок восстанавливают в токе водорода.

Свойства. Сине-серый металл, очень твердый, хрупкий и легко поддающийся растиранию в порошок. Т. пл. 2500°. Осмий в виде порошка всегда обнаруживает характерный для OsO_4 запах, так как уже при обыкновенной температуре он на воздухе образует следы четырехокиси. При нагревании на воздухе осмий полностью сгорает с образованием OsO_4.

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ ОСМИЙ (ТЕТРАХЛОРИД ОСМИЯ)

$OsCl_4$

$$\underset{190,2}{Os} + 2\underset{141,8}{Cl_2} = \underset{332,2}{OsCl_4}$$

Небольшие количества осмия (например, полученные из OsO_2 и водорода) нагревают в фарфоровой лодочке, помещенной в трубку из тугоплавкого стекла, до 650—700° и пропускают над ними медленный ток тщательно очищенного хлора. Стеклянную трубку позади лодочки суживают и обкладывают на 20 *см* по длине асбестом, чтобы создать зону медлен-

ного понижения температуры. В течение 2 час. могут быть превращены в $OsCl_4$ около 0,2—0,5 *г* осмия. Хлорид выделяется в различных формах измельчения (от корки до порошка) и различного цвета (от черного до красно-бурого) в частях реакционной трубки, находящихся около и позади суженного места. Суженное место трубки отпаивают, эвакуируют отпаянную часть трубки, содержащую хлорид, присоединив к ней по пути охлаждающую ловушку, и возгоняют в вакууме хлорид далее на некоторое расстояние.

Свойства. Черные корки с металлическим блеском или красно-бурый порошок. Нерастворим в воде и в других растворителях, кроме концентрированных кислот, обладающих окислительным действием. Водой медленно гидролизуется. Соответствие состава описанного продукта с принятой для него формулой не может считаться вполне установленным.

Литература. Ruff O., Bornemann F., Z. anorg. Chem., 65, 446 (1910).

ГЕКСАХЛОРООСМИАТ (IV) НАТРИЯ
Na_2OsCl_6

По Гутбиру и Майшу, эту соль получают, перемешивая мелкораздробленный порошок осмия с NaCl в соотношении 1 : 1 и нагревая смесь в течение приблизительно $^1/_2$ часа в фарфоровой лодочке в токе хлора после того, как температура повысится до начала красного каления. Таким путем можно достигнуть почти полного превращения осмия в Na_2OsCl_6. Спекшееся содержимое лодочки растворяют в точно необходимом количестве холодной разбавленной соляной кислоты, отфильтровывают непрореагировавший металл и насыщают фильтрат при хорошем охлаждении хлористым водородом. Таким путем удаляют главную часть загрязняющей препарат примеси NaCl, однако одновременно вместе с последним выделяется также и некоторое количество Na_2OsCl_6.

При медленно осуществляемом выпаривании фильтрата соль натрия выделяется в виде прекрасных кристаллов, которые, однако, даже после многократной перекристаллизации из разбавленной соляной кислоты удерживают весьма упорно следы примеси NaCl.

Литература. Gutbier A., Maisch K., Ber. dtsch. Ges., 42, 4239 (1909).

ГЕКСАХЛОРООСМИАТ (IV) АММОНИЯ
$(NH_4)_2OsCl_6$

Эта соль, согласно Гутбиру и Майшу, выделяется при действии стехиометрического количества разбавленного спиртового раствора NH_4Cl на вычисленное количество растворенной также в спирте натриевой соли в виде мелкого порошка темнокрасного цвета и кристаллизуется из разбавленной соляной кислоты, а также из маточного раствора компонентов в виде прекрасных черных блестящих октаэдров, которые при наблюдении под микроскопом оказываются непрозрачными.

По Гутбиру, то же самое соединение можно получить также путем растворения в соляной кислоте продуктов, возгоняющихся при сплавлении осмия и при смешивании с NH_4Cl раствора, сконцентрированного путем упаривания и затем отфильтрованного.

Литература. Gutbier A., Maisch K., Ber. dtsch. chem., Ges., 42, 4239 (1909).

ДВУОКИСЬ ОСМИЯ [ОКИСЬ ОСМИЯ (IV)]
OsO_2

OsO_2 получают путем восстановления на холоду OsO_4 в токе водорода. Однако при нагревании в токе водорода OsO_4 образуется в результате восстановления непосредственно металлический осмий. Кроме того, OsO_2 можно также получить путем нагревания мелкораздробленной смеси K_2OsCl_6 с тройным количеством Na_2CO_3 лишь при температуре, не превосходящей температуры красного каления, и путем последующего экстрагирования охлажденного продукта реакции водой, предварительно слабо подкисленной разбавленной соляной кислотой. Таким путем получают совершенно чистую OsO_2.

Другой метод получения. OsO_2 можно, кроме того, получить при нагревании осмия до 600—610° в атмосфере азота, насыщенного парами OsO_4. Непрореагировавший OsO_4 выделяется обратно из тока азота при глубоком охлаждении [O. Ruff, H. Rathsburg., Ber. dtsch. chem. Ges., 50, 495 (1917)].

Свойства. Мол. вес 222,2. Черный порошок, нерастворимый в воде и кислотах. Будучи нагрета на воздухе, OsO_2 переходит в OsO_4, между тем как при действии водорода она очень легко восстанавливается до металлического состояния.

D 11,4. Кристаллизуется по типу рутила.

ЧЕТЫРЕХОКИСЬ ОСМИЯ (ОСМИЕВАЯ КИСЛОТА, ТЕТРОКСИД ОСМИЯ)
OsO_4

$$Os + 2O_2 = OsO_4$$
$$190{,}2 \quad 64{,}0 \quad 254{,}2$$

OsO_4 получают в чистом состоянии лучше всего сухим путем. Порошок осмия, помещенный в лодочку, нагревают в стеклянной или кварцевой трубке, в токе чистого сухого кисло-

рода металл сгорает с образованием OsO_4, которая осаждается в трубке за нагретым местом или в припаянном к ней шарике, охлаждаемом льдом, в виде белых блестящих кристаллов, а отчасти в виде жидкости, скоро затвердевающей с образованием кристаллов, иногда — в виде массы, окрашенной в слабожелтоватый цвет. К припаянному за стеклянной трубкой шарику присоединены 2—3 приемника, соединяющиеся друг с другом лучше всего при помощи стеклянных шлифов, и эти приемники наполовину наполнены КОН для поглощения захваченного струей кислорода пара OsO_4. Попавшее в приемник количество OsO_4 получают обратно восстановлением в виде осмиата калия (сине-фиолетовые октаэдры) путем добавления в собранной из приемников щелочной жидкости приблизительно равного объема спирта.

Температуру повышают медленно для того, чтобы не допустить чересчур бурного течения реакции; сначала температуру поддерживают при 300°, затем ее медленно повышают до окончательной температуры 800°. После этого температуру снова медленно понижают и дают продукту реакции охладиться в трубке. Нагревание может быть с успехом осуществлено при помощи небольшой электрической трубчатой печи.

Свойства. OsO_4 растворяется без разложения в воде и летуча при нагревании с водяным паром. Растворение протекает медленно. Концентрированная соляная кислота разлагает OsO_4 с выделением хлора. Раствор OsO_4 не разлагается под влиянием света и может сохраняться в бесцветных склянках в течение неограниченного времени. Ядовитость OsO_4 проявляется прежде всего в очень сильном раздражающем действии ее паров на дыхательные пути и в особенности на глаза. Т. пл. 40,6—40,7°; т. кип. 130°. *D* 4,9. В токе водорода пары OsO_4 при красном калении разлагаются с образованием зеркала.

ОСМИАТ (VI) КАЛИЯ
$K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$

Это соединение получают путем восстановления растворенной в растворе едкого кали OsO_4 спиртом. 2 *г* порошкообразного осмия нагревают в 5 *г* КОН и 3 *г* KNO_3 в серебряном тигле до образования легкоподвижного расплава. Охладившуюся коричневую массу растворяют в 50 *мл* воды. Путем добавления двойного объема спирта осаждают серо-фиолетовую сырую соль. Эта соль очень легко разлагается и не поддается перекристаллизации из воды. Ее разлагают путем нагревания с 5 *г* CrO_3 и концентрированной H_2SO_4. Перегоняющуюся OsO_4 улавливают 10%-ным раствором КОН и осаждают из образовавшегося раствора $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ путем добавления равного объема спирта. Осадок отсасывают, промывают сначала 50%-ным спиртом, затем абсолютным спиртом и полностью высушивают в вакууме над H_2SO_4.

Свойства. Бледнокрасно-фиолетовые октаэдры, легко растворимые в воде, нерастворимые в спирте и эфире. Устойчивы лишь на сухом воздухе. При нагревании до 200° в атмосфере индифферентного газа отщепляется кристаллизационная вода. При нагревании на воздухе образуется OsO_4.

Литература. Gmelins, Handb. d. anorg. Chem., 8 Aufl., Bb. Osmium, S. 66.

ОСМИАМАТ КАЛИЯ
$K(OsO_3N)$

По Джоли, 100 *г* OsO_4 растворяют в 100 *г* КОН и 50 *мл* воды, нагревают раствор до 40° и обрабатывают его разбавленным раствором аммиака, причем темнокоричневая жидкость осветляется, и соединение выделяется в виде желтого зернистого кристаллического порошка:

$$\underset{254,2}{OsO_4} + \underset{56,1}{KOH} + \underset{17,0}{NH_3} = \underset{291,3}{K(OsO_3N)} + \underset{36,0}{2H_2O}$$

Следует избегать избытка NH_3, так как в противном случае происходит образование $NH_4(OsO_3N)$. Продукт промывают небольшим количеством холодной воды, после чего перекристаллизовывают. Более крупные кристаллы получают путем медленного упаривания раствора. Однако эти кристаллы обнаруживают уже темную окраску вследствие начинающегося разложения.

Свойства. Желтый зернистый кристаллический порошок. В воде растворяется легко, в спирте — лишь в незначительной степени. При нагревании до 180° наступает потемнение окраски, при еще более высокой температуре происходит взрывообразное разложение. *D* 4,5. Кристаллизуется в тетрагональной системе.

Литература. Joly A., C. R., **112**, 1442 (1891).

Глава III

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ВЕЩЕСТВ

РАЗДЕЛ 1

АДСОРБЦИОННО- И КАТАЛИТИЧЕСКИАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Р. ФРИККЕ и Р. ВАГНЕР

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, химический состав и обычные физические параметры состояния (давление, температура) полностью и однозначно определяют физико-химическое состояние газообразной или жидкой системы. В жидкостях и газах практически мгновенно устанавливается термическое равновесие. Однако это не имеет места в случае твердых тел. Для того чтобы частицы твердого тела подверглись перегруппировке, необходимой для установления равновесия, должны быть преодолены определенные энергетические пороги (упрощенно это можно представить как разрыв имеющихся связей). Указанное обстоятельство, с одной стороны, обусловливает некоторое постоянство формы, которое может служить критерием твердого агрегатного состояния, но, с другой стороны, приводит к тому, что несовершенства кристаллической структуры, выходящие за пределы возможного нарушения состояния, при термическом равновесии часто выравниваются не мгновенно, но сохраняются в продолжение более или менее длинных нормальных сроков продолжительности опыта, превышая их иногда на периоды времени, превосходящие эту продолжительность на несколько порядков величины. Степень физической упорядоченности, соответствующая пространственному расположению частиц в идеальном кристалле, может нарушаться самыми разнообразными путями.

1. а) Эти нарушения могут заключаться в незначительных случайных (с точки зрения пространственного направления и с точки зрения их величины) смещениях положений равновесия всех частиц из центров тяжести их решеток (деформации решетки, аналогичные тепловым колебаниям);

б) в менее значительном числе нерегулярно распределенных участков нарушения структуры [например, изломы, смещения (Делингер) и внедрения посторонних атомов в промежуточное пространство между узлами решетки, незаполненные места (Френкель, Шоттки)]; из этих нарушений по меньшей мере оба последних случая могут проявляться при термическом равновесии (дополнительные деформации решетки).

в) в слоистых решетках могут обнаруживаться нерегулярные смещения одних слоев, соответственно, пакетов слоев по отношению к другим (структуры Арнфельта);

г) в совершенно нерегулярных агрегациях, в которых ни в одном из пространственных направлений решетки уже не может быть отмечена периодичность в расположении частиц (подлинная аморфность).

2. Эти нарушения могут состоять *а*) в разделении структурных элементов на отдельные частицы небольшого размера таким образом, что заметная доля структурных элементов решетки оказывается расположенной в ее поверхностных плоскостях (дискретная дисперсность);

б) образовании пористых тел с расширенной «внутренней поверхностью» (компактная дисперсность).

В тех случаях, когда частицы образованы из отдельных участков сцепления, можно говорить о первичных частицах; в тех же случаях, когда частицы образованы мозаично из нескольких подобных участков, мы имеем дело со вторичными частицами.

Для состояний поверхностных плоскостей решетки с самого начала можно ожидать некоторых отклонений от тех условий, которые характерны для вещества, находящегося внутри объема кристалла [1].

3. Могут встречаться и такие нарушения регулярного расположения частиц на поверхности, которые проявляются также и при термическом равновесии [2], например незаполненные места, «пики» и т. д. [активные центры (Тейлор), активные линии (Шваб)].

Такие места нарушения структуры вместе с появлением на поверхностях частиц неравноценных в кристаллическом отношении плоскостей решетки обусловли-

вают гетерогенность поверхности, которая в некоторых случаях может быть причиной также и гетерогенности каталитической активности. В некоторых случаях оказывается возможным повысить путем селективного отравления одного из видов нарушения структуры специфичность контактной массы для вполне определенных реакций [2а].

Вследствие повышенного содержания энергии (которому может быть противопоставлена пониженная «агрегационная энергия» при образовании кристалла) активные вещества, как общее правило, проявляют особую реакционную способность. Они легче подвергаются химическому разложению по сравнению с неактивными препаратами; металлы, например, легче окисляются, окислы легче переходят в гидраты, гидроокиси и гидраты окисей проявляют в большей степени чувствительность по отношению к действию двуокиси углерода. Активные вещества претерпевают с течением времени в результате постепенного «залечивания» мест с нарушенной структурой и в некоторых случаях в результате увеличения размера зерен некоторое понижение активности.

Кинетика подобных процессов старения аналогична в некоторой степени процессам кинетики процессов перемещения. В зависимости от энергии активации, которая необходима для отдельных процессов, приходится нагревать до различных температур, чтобы эти процессы могли протекать в заметной степени. В качестве эмпирического правила Тамман [3] и Хюттиг [4] установили для этой цели приводимую ниже относительную температурную шкалу.

Наоборот, состояние активного вещества находится в зависимости от его термической предыстории и является в связи с этим весьма переменчивым. И действительно, для некоторых веществ, которые были приведены при высоких температурах к нарушению состояния равновесия и затем были подвергнуты закалке, были обнаружены простые соотношения между их адсорбционной, соответственно, каталитической активностью и этой температурой предварительной обработки [5 а], [б, в]. Эта температура предварительной обработки проявляется также и при установлении теоретической связи между адсорбционными изотермами Лэнгмюра и Фрейндлиха [5а] (см. таблицу).

Особо активные окислы и гидраты окислов обнаруживают эффект самопроизвольного тления (см. стр. 753), а особо активные металлы—пирофорные свойства. Последние заключаются в том, что соответствующие препараты способны при доступе кислорода воздуха самопроизвольно или после прикосновения к ним горячих предметов окисляться, причем это окисление сопровождается энергичным накаливанием (самопроизвольная, соответственно, скрытая пирофорность). Самопроизвольная пирофорность, часто весьма затрудняющая обращение с подобными препаратами,

Процесс	$a=\frac{T}{T_S}=\frac{\text{абсолютная температура опыта}}{\text{абсолютная температура плавления}}$		
	металлы	окислы металлов	соли
Начало «заметного смещения решетки»	<0,23		
Активирование поверхности; перестройка неправильных ориентировок . .	0,23—0,36		
Дезактивирование поверхности		0,52 [a]	0,57 [a]
Образование термодинамически устойчивых ориентировок	0,33—0,45		
Активирование внутренних частей кристаллов; перестройка неправильных ориентировок . .	0,37—0,53		
Дезактивирование			
Совместная кристаллизация . . .	0,48—0,8		
Разрыхление структуры, предшествующее плавлению . . .	>0,8		

[a] Температура «начала заметного смещения узлов».

может быть превращена в скрытую тем, что препарат погружают в очень разбавленный, приблизительно 0,5%-ный раствор ацетилцеллюлозы в ацетоне [6] или полистирола в бензоле [7], после чего выпаривают растворитель. Достаточная дезактивация может быть достигнута часто уже тем, что пирофорному металлу дают самопроизвольно высохнуть после его смачивания чистым бензолом или лигроином. Поверхность мелких зерен по мере их постепенного обнажения может при этом покрываться пленками окислов без выделения при этом такого количества теплоты, которая могла бы повысить температуру до уровня, достаточного для воспламенения препарата [8].

Химическая однородность активных веществ и высокая степень чистоты особенно желательны для проведения реакций в твердом состоянии (образование соединений твердых тел, например шпинелей, перовскитов и др., а также материалов окисной и металлической керамики и т. п.). Они, кроме того, представляют большое значение и для выяснения зависимости каталитической активности от химического состава. Как раз в этой области были открыты в новейшее время важные соотношения (см. таблицу).

Каталитический эффект	Факторы, от которых зависит каталитический эффект	Характер контактной массы
Гидрирование олефиновых двойных связей	Межатомные расстояния на поверхностных плоскостях решетки	Металлы [9]
Дегидрирование (муравьиной кислоты)	Концентрация валентных электронов	Металлы, сплавы [10]
Соотношение: $\frac{\text{дегидрирование}}{\text{дегидратация}}$ (для спиртов)	Соотношение: $\frac{r_{\text{катион}}^3}{(V_M/\text{катион})\cdot\text{валентность}}$	Окислы [11]
	Величина частиц	Окислы [12]

Однако и для изучения изменений каталитической активности при физико-химических превращениях, например при фазовых превращениях (эффект Хедвела [13]), при магнитных превращениях (ферромагнитная температура Кюри) [14], при ферроэлектрических превращениях (ферроэлектрическая температура Кюри) [15], необходимо применение самых чистых веществ.

Однако если в интересах повышения активности практически применяемых адсорбционных средств и контактных веществ к химической чистоте предъявляют определенные требования (так как некоторые примеси стабилизируют состояние нарушения), то с другой стороны и эти нарушения также должны в некоторой степени быть изучены.

В некоторых случаях это влияние посторонних для данной системы веществ может быть целесообразно использовано в контактных веществах в тех случаях, когда развитие поверхности и состояние активности этих веществ должны быть повышены на более продолжительный срок с точки зрения термических требований, возникающих при их практическом использовании. Эти вещества осаждают на соответствующих носителях.

Существенно важные для применимости таких носителей свойства заключаются: в их хорошей газопроницаемости при достаточной механической устойчивости и в их хорошей термической устойчивости. В качестве наиболее часто применяемых носителей (которые, впрочем, иногда проявляют селективное действие по отношению лишь к определенным контактным веществам) можно указать перечисленные ниже материалы. Эти материалы проявляют иногда уже сами по себе и без добавления к ним собственно катализаторов некоторую каталитическую активность (см. таблицу).

Природные материалы	Синтетические материалы
Пемза	Окись магния
Трепел (кизельгур)	γ-Окись алюминия
Природные силикаты всех типов (асбест, морская пенка и т. д.)	Синтетический рутил
	Окись тория
	Силикагели
Отбеливающие земли	Активированные угли
	Скелетные металлы
	Различные силикаты (в особенности силикаты алюминия и магния)

Природные вещества обычно перерабатывают тем или иным образом—взмучиванием, промыванием, действием кислот и щелочей и т. д., или их подвергают тем или иным путем фракционировке для выделения из них наиболее активных составных частей [16]. На эти вещества затем наносят контактное вещество (см. получение активной меди, стр. 232). Контактные массы, с γ-Al_2O_3, силикаты ThO_2 с другими веществами в виде носителей могут быть также получены путем *соосаждения* (см. стр. 740).

Влияние носителя может в отдельности проявлять весьма комплексный характер. Не подлежат сомнению следующие факторы:

1. *Стабилизация нарушений структуры, обусловливающих помехи* [развитие поверхности, изменение структуры решетки, иногда также стабилизация неустойчивых модификаций (см. стр. 740 и след.)]. При определенных комбинациях контактной массы с носителем приходится, кроме того, учитывать следующие эффекты:

2. Влияние валентного состояния, например, металла в его окисле [17]: *валентная индукция* в результате которой окислы определенных переходных элементов удерживают на MgO эти элементы преимущественно в двухвалентном, а на γ-Al_2O_3—в трехвалентном и на рутиле—в четырехвалентном состоянии.

3. Оптическая *реакционная селективность*, установленная для металлических контактных веществ на оптически активном кварце [18, 19].

Изложенные факты характеризуют лишь некоторые типические особенности влияния носителей, подвергнутых подробному изучению. Наряду с этими фактами твердо установлены, кроме того, и возможности более тонкого взаимодействия. Исследование этих случаев относится к специальной области химии поверхностных явлений [20, 21].

Ясно выраженное влияние определенных пар контактных носителей проявляется при часто наблюдаемом эффекте *каталитического усиления при смешанных катализаторах*, имеющем исключительно важное практическое значение, так как таким путем иногда может быть достигнуто очень действенное и совершенно специфическое направление реакции, которое при самостоятельном действии отдельных веществ не может быть осуществлено ни в том же качественном смысле, ни в соответствующей количественной степени [22]; см. также стр. 762.

Говоря о *получении* активных веществ уместно в этой связи только напомнить о том, что применимые для этого химические методы мало отличаются от обычных реакций (осаждение в широком понимании этого термина, топохимические превращения); фактически существуют даже такие вещества, как, например, многие гидратированные окислы, которые без особой их обработки могут быть получены в весьма активной форме и для получения которых существенные затруднения наступают только в тех случаях, когда их необходимо иметь в кристаллической форме. Каким путем в каждом отдельном случае можно добиться сохранения состояния нарушения, можно лучше всего усмотреть из приводимых ниже методик получения отдельных препаратов.

Литература. Handbuch der Katalyse, herausgegeben von Schwab G.-M.: Bd. IV (Wien, 1943), в особенности работы Fricke R., Zimens K.-E., Straumanis M., а также Griffith R. H., Bd. VI (Wien, 1943), в особенности работы Roberti G., Sartori G., Baccareda M., Hüttig G. F., а также Hedvall J. A.; доклады на дискуссионной сессии немецкого Бунзенского общества 22 и 23 апреля 1949 г. в Гёттингене, опубликованные в Z. Elektrochem., **53**, 264 ff (Heft 5) (1949); доклады на дискуссионной и специальной сессии немецкого Бунзенского общества в Берлине от 10 до 13 января 1952 г. опубликованные в Z. Elektrochem., **56**, 263 ff (Hefte 4 u. 5) (1952).

1. Stranski I. N., Moliére K., Z. Physik, **124**, 421, 429 (1948); **127**, 168, 178 (1950). 2. Schwab G.-M., Z. Elektrochem., **56**, 297 (1952). 2a. Russell W. W., Loebenstein W. V., J. Am Chem. Soc., **62**, 2573 (1940). 3. Tammann G., Z. anorg. Chem., **157**, 321 (1926). 4. Hüttig G. F., Koll. Z., **97**, 281 (1941); Z. anorg. Chem., **249**, 134 (1942). 5a. Cremer E., Flügge S., Z. phys. Chem. (B) **41**, 453 (1939). 5b) Cremer E., Baldt R., Monatsh. Chem., **79**, 439 (1949). 5c). Cremer E., Z. Elektrochem., **53**, 269 (1949). 6). Fricke R., Meyer F. R., Z. phys. Chem. (A) **183**, 177 (1938). 7. Lihl F., Monatsh. Chem., **81**, 632 (1950). 8. Müller H., Z. Naturforsch., **1**, 324 (1946). 9. Beeck O., Rev. Mod. Phys., **17**, 61 (1945). 10. Schwab G.-M., Z. Elektrochem., **53**, 274 (1949). 11. Eucken A., Naturwiss., **36**, 48, 74 (1949); Eucken A., Heuer K., Z. phys. Chem., **196**, 40 (1950). 12. Schwab G. M., Schwab Agallidis E., Research, **1**, 716 (1948); J. Am. Chem. Soc., **71**, 1806 (1949). 13. Fricke R., Dürr W., Gwinner E., Naturwiss., **26**, 500 (1938); Hedvall J. A., Wikdahl L., Z. Elektrochem., **46**, 455 (1940). 14. Hedvall J. A., Z. phys. Chem. (B) **26**, 196 (1934). 15. Parravano G., J. Chem. Phys., **20**, 342 (1952). 16. Teichner St., Pernoux E., C. R., **230**, 1063 (1950). 17. Selwood P. W., J. Am. Chem. Soc., **70**, 883 (1948); Bull. soc. chim. France (5), **16**, 167 (1949); Mooi J., Selwood P. W., J. Am. Chem. Soc.,

74, 1750, 2461 (1952). 18. Schwab G. M., Rudolph L., Rost F., Naturwiss., 20, 363 (1932); Koll. Z., 68, 157 (1934). 19. Клабуновский Е. И., Патрикеев В. В., ДАН СССР (новая серия), 78, 485 (1951); C., 1952, 198. 20. Fricke R., Naturwiss., 31, 469 (1943). 21. Weyl W. A., Trans. N. Y. Acad. Sci. (II) 12, 245 (1950). 22. Schwab G.-M., Chimia, 2, 1 (1948).

МЕТАЛЛЫ

ПИРОФОРНЫЙ КОБАЛЬТ

I. $Co_2O_3 \cdot H_2O + 3H_2 = 2Co + 4H_2O$

183,9 6,1 117,88 72,08

Гидроокись кобальта (III) (полученная по методу, описанному на стр. 696) восстанавливают в фарфоровой лодочке в токе водорода. Для нагревания применяют электрическую трубчатую печь. Для того чтобы в течение допустимого времени достигнуть удовлетворительного восстановления, необходимо нагревать по меньшей мере до 300°. Относительно зависимости пирофорности и кристаллической структуры препаратов металла от температуры восстановления см. таблицу.

Температура °C	300	400	500	600	700	800
Структура α-Co (гексагональная система)			β-Co (кубическая система)			
Пирофорность самопроизвольная [а]			Скрытая [а]		Непирофорный металл	

[а] Определение см. на стр. 737.

II. Восстановление на носителе, восстановление смешанных осадков водородом.

К раствору 75,0 *г* $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 300 *мл* воды приливают при хорошем помешивании 200 *мл* 20%-ного раствора NaOH. Как только первоначально образовавшийся осадок снова полностью растворится, к раствору алюмината приливают при энергичном помешивании тонкой струей раствор 29,1 *г* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 500 *мл* воды с добавлением 5 *мл* концентрированной азотной кислоты. После этого смесь перемешивают еще в течение 10 мин., дают осадку осесть и промывают его 4—5 раз по методу декантации. Затем осадок центрифугируют и высушивают при 75° в сушильном шкафу. После этого смешанный осадок растирают под водой и несколько раз подвергают кипячению, каждый раз с 250 *мл* воды до тех пор, пока в растворе не будет обнаруживаться присутствие иона NO_3^- (реакция образования бурого кольца). Затем осадок снова центрифугируют и высушивают сначала в сушильном шкафу, как было указано выше, и, наконец, при 100°. При восстановлении таких смешанных осадков, какие были указаны при описании метода I, получаются при самых высоких температурах пирофорные препараты, содержащие β-Co. При растирании в агатовой ступке без доступа воздуха они не претерпевают изменения, между тем как соответствующие препараты, полученные по методу I, превращаются в α-форму [1].

Общие замечания. Этот метод восстановления имеет весьма широкое применение для получения каталитически активных металлов. Кроме гидроокисей, могут быть подвергнуты восстановлению также окиси, карбонаты, формиаты, оксалаты и т. д. [1а].

Правда, в последних случаях необходимо считаться с тем, что металлы полученные при низких температурах восстановления, например в случае железа [2], еще содержат незначительные количества углерода. Однако присутствие анионов, занимающих значительную часть объема, уменьшает пространственную плотность атомов металлов, а это позволяет ожидать благоприятного влияния на активность конечного продукта.

Активные металлы на носителях можно, в общем случае, получить указанным выше образом из смешанных осадков. Благоприятным фактором оказывается тот случай, когда контактный металл и носитель могут быть совместно осаждены в виде изоморфных способных к образованию смешанных кристаллов соединений, как, например, никель и магний в виде формиатов [2а], или тот случай, когда они оба могут, например, образовывать, как было указано выше, окисное твердое соединение типа шпинели, которое уже в большинстве случаев образовано как таковое в осадке гидратированного окисла. В таких случаях не приходится опасаться разделения компонентов друг от друга при осаждении, и контактный металл образуется при последующем восстановлении в очень мелкораздробленном состоянии.

Наряду с соосаждением контактные катализаторы на носителях могут также быть получены на желательном материале носителя и путем последующего нанесения соединения, подлежащего в дальнейшем восстановлению; см. получение катализаторов по Сабатье [3] или получение активной меди (см. стр. 232). Этот метод приготовления приходится преимущественно выбирать, в частности, в тех случаях, когда активный слой, (как, например, при получении активной меди) должен участвовать в стехиометрическом взаимодействии. Дальнейшая возможность заключается в необходимых случаях в повторении реакций поверхностного окисления и восстановления тонких металлических пленок, например меди [4, 5], никеля [6]. При этом в виде носителя остается тонкое компактное металлическое ядро, с которым соответствующий металл прочно срастается в состоянии очень тонкого раздробления. Окислы, полученные путем предварительного формирования, образуют контактные вещества соответствующей структуры [6а].

Температура, при которой надлежит проводить восстановление, не одинакова для различных металлов. Ее следует изменять в зависимости от природы аниона и от активности восстанавливаемого соединения. Равным образом и присутствие примесей аналогичных соединений посторонних металлов может оказывать

влияние на течение восстановительной реакции, как, например, при восстановлении NiO [7]. В качестве ориентировочных значений наиболее низких температур, при которых еще может быть достигнуто полное восстановление, могут послужить следующие температуры (которые не являются температурами, определенными термодинамически).

Металл	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	W	Bi
Температура, °С	350	300	155	100	550	700	170
Литература	[2,8]	[1]	[9]	[10]	[11,12]	[13]	[14]

В качестве восстанавливающего газа следует всегда отдавать предпочтение водороду; он отличается от всех других пригодных для этой цели газов максимальной теплопроводностью. Поэтому при его применении не так легко, как в других случаях, могут появляться местные перегревы [4] в результате недостаточного отвода теплоты реакции.

Кроме того, для CO не исключена, в особенности при элементах переходных групп, возможность специфического взаимодействия с восстановленным металлом, которое может обусловить необратимую адсорбцию [15].

Фактором, оказывающим влияние на степень раздробления конечного продукта, является наряду с температурой и раздробленностью исходного материала также и скорость пропускания водорода. Эта скорость регулируется таким образом, чтобы отходящий газ отличался возможно меньшим содержанием воды. Текущий контроль содержания воды в газе может производиться либо титрометрически, путем улавливания воды в приемнике охлажденным метанолом и периодического определения в метаноловом растворе воды по методу Карла Фишера [16], либо непрерывно при помощи прибора, действующего по принципу определения теплопроводности [17].

Восстановление водородом может быть в определенных случаях осуществлено также и в суспензиях, в частности, когда, как, например, в случае PtO_2 (см. стр. 721), образующийся при этом металл может оставаться в качестве гидрирующего контактного вещества в той же системе.

Путем восстановления водородом могут быть получены в активной форме также и низшие окислы многовалентных металлов, как, например, пирофорная MoO_2 из MoO_3 при 300—350° [18], UO_2 из оксалата уранила [19], или Cr_2O_3 (на носителе) из CrO_3 при 480° (20). Однако в этих случаях, как правило, необходимо более продолжительное время восстановления.

Литература. 1. Fricke R., Müller H., Naturwiss., **30**, 439 (1942). 1a. Lihl F., Wagner H., Zemsch P., Z. Elektrochem., **56**, 612, 619, 979 (1952). 2. Lihl F., Monatsh. Chem., **81**, 632 (1950). 2a. Langenbeck W., Giller A., Z. anorg. Chem., **272**, 64 (1953). 3. Sabatier P., Senderens J. B., C. R., **132**, 210, 566 (1901). Sabatier P., Die Katalyse, немецкий перевод Finkelstein B., Leipzig, 1927. 4. Aldred F. C., Happey F., Nature (London), **160**, 267 (1947). 5. Garner W. E., Gray T. J., Stone F. S., Proc. Roy. Soc. (A) **197**, 294 (1949). 6. Toyama D., Rev. Phys. Chem., Japan, **12**, 115 (1938); C. **1938**, II, 3797. 6a. McCabe Ch. L., Halsey G. D., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2732 (1952). 7. Parravano G., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1194 (1952). 8. Fricke R., Lohrmann O., Wolf W., Z. phys. Chem., (B) **46**, 60 (1937). 9. Fricke R., Schweckendiek W., Z. Elektrochem., **46**, 90 (1940). 10. Fricke R., Meyer F. R., Z. phys. Chem., (A) **183**, 177 (1939). 11. Herington, E. F. G., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., (A) **184**, 434 (1945). 12. Vogt P., диссертация, Stuttgart, 1949. 13. Smithells C. J., Tungsten, 2 Ed., London, 1936. 14. Vanino L., Menzel A., Z. anorg. Chem., **149**, 18 (1925). 15. Garner W. E., Chem. Soc. (London), **1947**, 1239. 16. Fischer K., Angew. Chem., **48**, 394 (1935); Wernimont G., Hopkinson F., Ind. Eng. Chem., 15, 272, (1943); Seaman W. M., McComas W. H., Jr., Allen G. A., Anal. Chem., **21**, 510 (1949). 17. Wulff P., Anwendung physikalischen, Analysenverfahren in der Chemie, S. 68 и след., München 1936. Практический пример, относящийся, однако, к другой проблеме: Cremer E., Prior E., Z. Elektrochem., 55, 66 (1951). 18. Woodward L. A., Glover A. T., Trans. Faraday Soc., **44**, 608 (1948). 19. Jander W., Z. anorg. Chem., **138**, 321 (1924). 20. Флид Р. М., Каган М. Я., ЖФХ, 24, 1409 (1950).

ВОЛЬФРАМ

$$WO_3 + 3Zn = W + 3ZnO$$

231,92 196,14 183,92 244,14

Хорошо перемешанную смесь из 50 *г* растертой в мелкий порошок прокаленной WO_3 (из вольфрамата натрия «для анализа») с 150 *г* мелкой, содержащей возможно меньшее количество окиси цинковой пыли (высушенной при 150°), утрамбовывают по порциям в неглазурованный фарфоровый тигель. Если в реакцию должно быть введено значительное количество исходного материала, то рекомендуется для лучшего отвода теплоты вставлять в смесь неглазурованную фарфоровую трубку перпендикулярно к середине дна тигля. На поверхности смеси еще утрамбовывают слой чистой цинковой пыли толщиной в 1—2 *см*, затем тигель покрывают подходящим асбестовым кружком. Для начала реакции тигель нагревают в электрической печи до температуры приблизительно 500—520°. Как только произойдет воспламенение, заметное через небольшое отверстие в асбестовом кружке по накалу содержимого тигля, нагревательный ток выключают. Реакция через несколько минут заканчивается, и тигель после этого можно удалить из печи. После полного охлаждения тигель разбивают и переносят небольшими порциями продукт реакции в холодную разбавленную соляную кислоту (1 : 4). После этого при многократной смене кислоты смесь кипятят до тех пор, пока не перестанет наблюдаться выделение водорода и пока в жидкости, находящейся над осадком, не перестанет обнаруживаться присутствие цинка. После этого осадок промывают с помощью центрифуги по методу декантации не содержащей кислорода водой до тех пор, пока в промывной воде не перестанет обнаруживаться присутствие иона хлора, причем под

конец этой операции металл начнет переходить в раствор в коллоидном состоянии. При этом вольфрам все время должен оставаться покрытым водой для предотвращения обратного окисления. Наконец, воду вытесняют спиртом и препарат сохраняют под спиртом или же его дезактивируют бензолом (см. стр. 738) и высушивают над P_2O_5 в вакууме. Получающийся при этом первоначально спекшийся в крупные комки продукт может быть осторожно подвергнут под бензолом растиранию, и после нового высушивания он получается в виде тонкого порошка [1—3].

Свойства. Тяжелый черный порошок, который при быстрой работе, проведенной при тщательном исключении присутствия кислорода, состоит на 99% из вольфрама. Средняя величина первичных частиц составляет

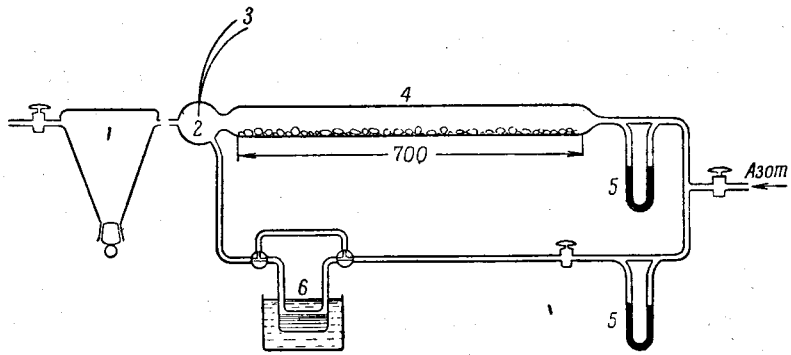


Рис. 291. Получение высокодисперсного железа с нитевидными частицами.

1—зона осаждения; *2*—реакционное пространство (диаметр 30 *мм*); *3*—термопара; *4*—нагревательная трубка (диаметр 20 *мм*) для азота с фарфоровыми осколками, нагреваемая электрической печью или газом; *5*—реометр; *6*—запас карбонила.

около 400 Å, причем отдельные кристаллиты обнаруживают в незначительной степени дефекты решетки [3]. Недезактивированные препараты окисляются на воздухе при нагревании, и в этом случае на рентгенограмме обнаруживаются линии окисей.

Общие указания. Этот метод, конечно, применим только в случае металлов с весьма высокой точкой плавления, у которых окислы отличаются сравнительно незначительной величиной теплоты образования. Так, например, этот метод был применен еще для получения молибдена [4]. Вместо цинка можно пользоваться в качестве восстановителя также и углем. Однако в связи с тем, что в этом случае не образуется твердая окись, обволакивающая и защищающая частицы металла, то полученные таким путем металлы не отличаются столь значительной раздробленностью частиц и при охлаждении по окончании реакции они в большей степени подвержены действию кислорода воздуха. С этой точки зрения объясняется и необходимость значительного стехиометрического избытка цинка, указываемого в описанной выше методике.

Степень дисперсности полученных таким путем металлов достаточна для того, чтобы получать из них путем пептизации по методу травления (попеременной обработки разбавленной кислотой и щелочью) коллоидные растворы.

Литература. 1. Delépine M., C. R., **131**, 184 (1900). 2. Weiss L., Z. anorg. Chem., **65**, 279 (1909), особ., S. 307.—Roeder K., дипломная работа, Stuttgart, 1951. Wedekind E., Jochem O., Z. angew. Chem., **40**, 434 (1927).

КАРБОНИЛ ЖЕЛЕЗА

$$Fe(CO)_5 = Fe + 5CO$$
$$195{,}90 \quad 55{,}85 \quad 140{,}05$$

I. «НИТЕВИДНОЕ» ЖЕЛЕЗО [1]

В шарообразном реакционном пространстве *2* установки, изображенной на рис. 291, приводят во взаимодействие ток чистого азота, насыщенного при определенной температуре парами $Fe(CO)_5$, с другим очень горячим током азота. При этом оба газовых тока регулируют таким образом, чтобы разложение всегда протекало при очень большом избытке нагретого газа. Если ток азота, насыщенного карбонильными парами, протекает, например, со скоростью 2 *л* в час, то ток горячего азота пропускают через установку со скоростью 40—100 *л* в час. При температурах реакции между 200 и 700° и при концентрации железа не выше 10 *мг* на 1 *л* в зоне разложения собирается однородный нитевидный продукт реакции.

Свойства. Нитевидный карбонил железа, который образуется при 200° при содержании 1 *мг* на 1 *л*, на воздухе быстро поглощает 10—15% кислорода; поэтому его необходимо сохранять и использовать для дальнейшего применения в атмосфере азота. Отдельные нити достигают при сравнительно однородной толщине (приблизительно 2000 Å) длины до 10^6 Å. Они образованы первичными частицами, величина которых была определена рентгенографически и оказалась равной 70—90 Å.

II. «ШАРОВИДНОЕ» ЖЕЛЕЗО [1]

Такое железо образуется при возможно более высокой концентрации $Fe(CO)_5$ в зоне разложения. Это может быть достигнуто в установке, изображенной на рис. 292. Жидкий карбонил испаряют в сосуд *1*, где происходит разложение, со скоростью около 30 *мл/час*; этот сосуд, в зависимости от условий опыта, нагревают до 200—600°. Перед началом опыта воздух во всяком случае должен быть вытеснен из установки путем пропускания через трубку,

проходящую в перегонную колбу, умеренного тока очищенного азота. Затем через некоторое время $Fe(CO)_5$ подогревают, и лишь тогда, когда начинается испарение, ток газа в значительной степени задерживают или совсем приостанавливают. Трубка, проводящая газ от перегонного сосуда к трубке, в которой происходит разложение, введенная в вертикально установленную трубчатую печь *3*, должна быть термически хорошо изолирована или нагрета при помощи небольшого электрического нагревателя до температуры около 110° во избежание

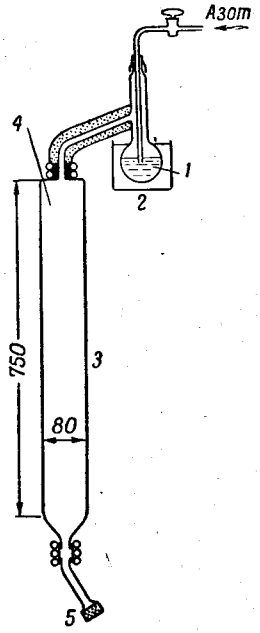


Рис. 292. Получение высокодисперсного железа с шаровидными частицами.

1—карбонил железа; *2*—парафиновая баня; *3*—печь для разложения; *4*—термопара; *5*—фильтр.

конденсации $Fe(CO)_5$. Образующееся сначала железо обычно еще не достаточно однородно; лишь по истечении некоторого пускового периода можно получить однородный порошок, образованный из микроскопических шариков.

Свойства. Отдельные шарики имеют диаметр 10^4—10^5 Å и имеют своеобразное луковичное строение [2]. В результате каталитического разложения CO, они содержат около 1% углерода и при хранении на воздухе поглощают 1—2% кислорода. Довольно активный карбонил железа с успехом используется в реакциях, протекающих между твердыми веществами, например в металлургии спекающихся металлов.

Общие указания. Этот метод может быть применен также и для получения других металлов, которые образуют легко летучие и легко разлагающиеся карбонильные соединения, например, никеля, кобальта, хрома, молибдена, рутения, вольфрама, осмия. При желании получить дискретно-дисперсный материал необходимо всегда следить за тем, чтобы разложение карбонила протекало до конца в реакционном пространстве (путем нагревания источником лучистой теплоты или горячим газом). Вследствие турбулентного движения реагирующих газов удается достигнуть получения одинаковых частиц небольшой величины [3].

При попадании неразложившегося карбонила на горячие стенки сосуда, он разлагается на этих стенках и металл отлагается на них в виде более или менее прочно приставшего зеркала или в виде листовидных слоев. Такие тонкие металлические пленки, получение которых может быть легко сделано воспроизводимым, могут обнаруживать пригодную каталитическую активность. Например, тончайшие слои никеля, полученные путем термического разложения при 150° $Ni(CO)_4$ на вате из стекла пирекс, оказываются активными в качестве катализатора для гидрирования олефиновых двойных связей в газовой фазе [4].

Если разложение $Fe(CO)_5$ производится в присутствии кислорода, то как при термической, так и при фотохимической реакции образуется дым, состоящий из Fe_2O_3 [5], примерно соответственно суммарному уравнению:

$$4Fe(CO)_5 + 13O_2 = 2Fe_2O_3 + 20\,CO_2.$$

Взаимодействие протекает в установке, изображенной на рис. 291, причем предварительно нагретый ток газа, не обогащенный парами карбонила, состоит из чистого или разбавленного азотом кислорода. Если содержание кислорода в этом газовом токе незначительно (например, 2%) и если дым остается в реакционном пространстве лишь в течение короткого времени, а температура разложения достаточно высока (например, достигает 900°), то образуется ферромагнитная γ-Fe_2O_3—соединение, проявляющее резкие явления интерференции рентгеновских лучей. Понижение температуры разложения, равно как и повышение парциального давления кислорода, способствует образованию дыма с более мелкими частицами, проявляющими более расширенные рентгеновские рефлексы [6].

Литература. 1. Beischer D., Z. Elektrochem., **45**, 310 (1939). 2. Schlecht L., Schubardt W., Duftschmidt F., Z. Elektrochem., **37**, 485 (1931). 3. IG Farbenindustrie AG, франц. пат. 691243 (1930). 4. Baker L. L., Jr., Bernstein R. B., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4434 (1951). 5. Jander G., Winkel A., Koll. Z., **63**, 5 (1933); Schweckendiek O. E., Z. Naturforsch., **5a**, 397 (1950); Stumpf K. E., Z. anorg. Chem., **270**, 114 (1952). 6. Winkel A., Haul R., Z. Elektrochem., **44**, 823 (1938).

ВЗРЫВЧАТАЯ СУРЬМА

$$Sb^{3+} + 3\ominus = Sb$$

25%-ный раствор $SbCl_3$ в 10%-ной соляной кислоте подвергают электролизу при 20° в приборе, изображенном на рис. 293. Раствор получают, приливая к 500 *мл* воды 300 *мл* концентрированной соляной кислоты; в этой смеси

растворяют 250 *г* $SbCl_3$ и добавляют воды до объема 1 *л*. Сосудом для электролиза служит трехгорлая склянка Вульфа емкостью 650 *мл* [1] или литровый толстостенный стакан [2], погруженный в теплую баню с нагретой водой. Анод *1* состоит из чистой сурьмы и его подвешивают в том случае, если он не выдается из бани, на платиновой проволоке, если же он выходит за пределы бани, то его подвешивают на медной проволоке. Катод *2* лучше всего изготовлять из отрезка платиновой проволоки длиной около 10 *см* и толщиной 1 *мм*, однако

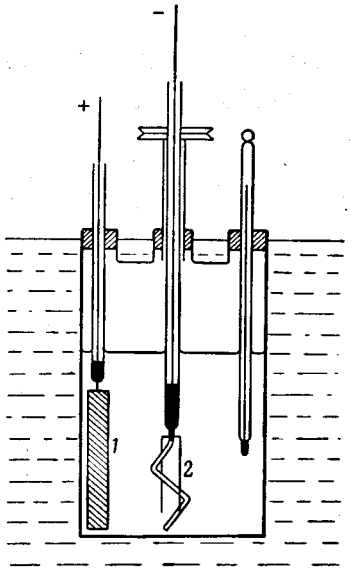


Рис. 293. Получение взрывчатой сурьмы.
1—анод из чистой сурьмы; *2*—катод из платиновой проволоки.

можно воспользоваться для его изготовления также и медной [2] или же манганиновой проволокой [3] того же диаметра. Катод выгнут в виде буквы U и неподвижно присоединен к мешалке, будучи обращен вниз обоими своими коленами. Подведение тока осуществляется при помощи капли ртути, находящейся в полой трубочке мешалки. Эта капля ртути соприкасается со впаянной платиновой проволокой, которая обеспечивает контакт с проводом катода.

В начале электролиза сперва включают лишь весьма слабый ток, который, однако, через 5 мин. усиливают настолько, что плотность тока на катоде становится равной приблизительно $5 a/дм^2$. В продолжение опыта вращение мешалки производят со скоростью 1000 об/мин. Ввиду того что поверхность катода в течение электролиза увеличивается благодаря осаждению металла в гладком блестящем виде, необходимо ток постепенно повышать в продолжение 2 час. приблизительно на 25%. В течение этого времени образуется достаточное для демонстрационных целей количество осадка (около 400 *мг*). По окончании электролиза катод осторожно удаляют (без толчков!) из сосуда для электролиза, промывают осадок концентрированной соляной кислотой, затем водой и после этого промывают его спиртом и эфиром.

Свойства. Согласно исследованиям Глоккера и Хендуса [4], взрывчатая сурьма аморфна подобно жидкости. Это состояние стабилизируется благодаря небольшим количествам $SbCl_3$, соответственно, SbOCl, структурно связанным с осадком. Электропроводность на 4—5 порядков величины меньше, чем электропроводность чистого металла (3). Кристаллизацию можно вызвать путем поцарапывания, легкого нагревания или при помощи искрового разряда. При этом благодаря выделившейся «теплоте кристаллизации», равной приблизительно 2,4 *ккал* на 1*г-атом* [2], трихлорид испаряется и становится заметным в виде дыма.

Общие замечания. Электролитическое восстановление катионов с образованием порошкообразных или аморфных металлов возможно, согласно Пассеру [5], при соответствующих условиях для каждого металла, который может выделяться из водного раствора. Таким условием является часто, например, уменьшение концентрации иона, который должен выделяться на катодной пленке, применение разбавленных растворов или устойчивых комплексов соответствующего металла, или же высоких плотностей тока на катоде. Вызываемое этими условиями выделение водорода способствует внедрению значительных количеств неметаллических посторонних составных частей. Более благородные металлы могут быть также получены таким путем с большими дефектами решетки. Так, например, осадки меди или серебра могут при соответствующих условиях электролиза содержать включения нескольких процентов лимонной кислоты, винной кислоты, соответственно, солей этих кислот, аспарагина или подобных им ингредиентов электролитной ванны; они в этих случаях обладают более отрицательными потенциалами [6] по сравнению с чистыми металлами также подобно взрывчатой сурьме [3].

Если в металах не содержится сколько-нибудь значительного количества посторонних составных частей, то при условиях электролизов, аналогичных тем, которые были упомянуты выше, вместо компактных осадков образуются порошкообразные вещества, в которых металл нередко присутствует в весьма чистом виде и в очень мелкораздробленном состоянии [7]. Так, например, по указанному методу были получены в порошкообразном виде следующие металлы: цинк [8], кадмий [9], железо [10] и медь [11].

По Клаусу, степень дисперсности выделившихся металлов может быть повышена путем действия ультразвука на электролитическую ячейку, в частности на катод.

Литература. 1. Cohen E., Coffin C. C., Z. phys. Chem., (A) **149**, 417 (1930). 2. Fraden H. J., J. Chem. Educ., 28, 34 (1951). 3. V. Steinwehr H., Schulze A., Z. Phys., **63**, 815 (1930). 4. Glocker

R., Hendus H., Z. Elektrochem., **48**, 327 (1942). 5. Passer M., Koll.-Z., **97**, 272 (1941). 6. Raub E., Metallk., **39**, 33 (1948). 7. Primavesi D., швейц. пат. 271172 (1947); C. **1952**, 2073. 8. Passer M., Hänsel G., Wiss. Veröff. Simens-Konzern, Werkstoff-Sonderheft, **1940**, 124. 9. Treadwell W. D., Lüthi M., Rheiner A., Helv. chim. Acta, **4**, 551 (1921). 10. AEG., герм. пат. 316748 (1916). 11. Rienäcker G., Bremer H., Z. anorg. Chem., **272**, 126 (1953). 12. Claus B., Z. techn. Phys., **16**, 80, 202 (1935); герм. пат. 663927 (1934); Claus B., Schmidt E., Koll. Beih., **45**, 41 (1937).

АКТИВНАЯ МЕДЬ

$$Cu^{2+} + 2Cr^{2+} = Cu + 2Cr^{3+}$$
$$63{,}54 \quad 104{,}02$$

800 *мл* свежеприготовленного, сильно подкисленного соляной кислотой раствора $CrCl_2$, который содержит приблизительно 80 *г* безводного соединения [см. описание метода получения $Cr(CH_3COO)_2$ на стр. 626; исходными материалами являются 65 *г* CrO_3, 95,7 *г* $K_2Cr_2O_7$ или 97,0 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$]; через этот раствор пузырьками пропускают двуокись углерода, охлаждая его до 0°. При интенсивном перемешивании к раствору добавляют охлажденный льдом раствор 60 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 350 *мл* воды. Восстановление наступает тотчас же и через короткое время заканчивается. Выделившуюся порошкообразную медь несколько раз промывают по методу декантации водой. Наконец, воду вытесняют спиртом, а спирт — эфиром или бензолом, под слоем которого во избежание дезактивации (см. стр. 738) и сохраняют порошкообразную медь.

Свойства. Активная медь образует в высшей степени тонкий светлокрасный порошок, не обладающий металлическим блеском. С большим успехом ее применяют в качестве контактного вещества в органической химии [1].

АКТИВНОЕ ЗОЛОТО

$$2Au^{3+} + 3H_2O_2 = 2Au + 3O_2 + 6H^+$$
$$394{,}4 \quad 102{,}0$$

Раствор 7 *г* золота в виде $HAuCl_4$ в 4,5 *л* воды обрабатывают 100 *мл* 0,35%-ного раствора желатины. Затем добавляют 50 *мл* 30%-ной H_2O_2 и после этого 250 *мл* свежеприготовленного 2 н. раствора NaOH, подвергая раствор механическому перемешиванию, по возможности с частыми перерывами. При этих условиях золото осаждается при 10° в виде хлопьев приблизительно в течение 15 мин. Осадок промывают 8—10 раз по методу декантации большим количеством воды и 3—4 раза самым чистым метанолом. Затем препарат высушивают в течение 30—40 час. в вакууме над P_2O_5 (при комнатной температуре).

Свойства. Черно-коричневый порошок с содержанием 4,5% желатины. Теплота растворения этого порошка JCl_3, отнесенная к золоту, оказывается повышенной по сравнению с теплотой растворения неактивного препарата на 1,1 *ккал* на *г-атом*. Причиной этой активности является высокое развитие поверхности [2].

Общие замечания. Кроме иона двухвалентного хрома и перекиси водорода [3], в качестве восстановителей могут быть применены также и ионы двухвалентного железа [4], трехвалентного титана, тиосульфат-ион [5], гидразин [6], гидроксиламин, формальдегид [7, 8], муравьиная кислота [9], соответственно формиаты [10], виноградный сахар, глицерин [11], другие восстановители, в частности, оба последних восстановителя действуют, однако, лишь при повышенной температуре. В зависимости от величины pH и температуры реакции при помощи этих реагентов могут быть осуществлены самые разнообразные реакции восстановления. При этом, однако, необходимо обращать внимание на то, что оба условия оказывают влияние также и на степень дисперсности продукта. Температура оказывает свое влияние в обычном смысле, влияние же величины pH является менее однотипным. Так, например, золото осаждается из щелочной среды в виде более мелких, чем из кислого раствора, первичных частиц [2].

Применимость этих методов восстановления ограничена в основном лишь получением более благородных металлов (меди, серебра, золота, металлов платиновой группы).

Из растворов, содержащих два легко восстанавливающихся катиона, удается добиться осаждения смешанных кристаллов (например, Au—Ag [4, 12], Ag—Hg [8]). Ввиду того что свободная энергия неблагородных металлов при образовании смешанных кристаллов с более благородными металлами понижается, этот метод не ограничен только получением сплавов благородных металлов. Если металл, легче поддающийся восстановлению в условиях реакции, является одновременно и менее растворимым, то он образует зародыши для полного осаждения; в этом случае металл, как правило, будет осаждаться в более раздробленном и в более равномерно распределенном состоянии частиц, чем в случаях несмешанных веществ [4, 13]. Чтобы исключить влияние случайности, зависящее от процесса образования зародышей, можно осадить из растворов солей сначала очень трудно растворимое соединение, например, гидроокись, в частности $Cu(OH)_2$ [14] или также хлорид AgCl [14a], соответственно другие галогениды, и эти соединения подвергнуть восстановлению уже в суспензии. Образование металла будет тогда протекать почти по образцу топохимического взаимодействия. Степень дисперсности зависит также от состояния первичного осадка и подвержена, кроме того, некоторым колебаниям.

В то время как препараты металлов, образовавшихся при восстановлении из однородной среды, равно как, например, карбонилы металлов, сконденсировавшиеся из газовой фазы, представляют собой шарообразные или во всяком случае сильно закругленные отдельные частички, активные металлы, образовавшиеся при гетерогенных (топохимических) реакциях, состоят из нагромождения мельчайших первичных кристаллитов, которые в зависимости от особых условий либо расположены без какой-либо правильной ориентации, либо могут

быть соединены в зависимости от структуры исходного кристалла в пористые агрегаты сетчатой структуры (см., например, [14б]).

Недавно была подвергнута исследованию также и возможность получения активных металлов (особенно никеля и кобальта) путем восстановления растворенной в жидком NH_3 соли действием калия, также растворенного в жидком аммиаке [15].

Литература. 1. Piccard J., Larsen L. M., J. Am. Chem. Soc., **39**, 2006 (1917); Piccard J., Helv. chim. Acta, **5**, 147 (1922); Domange L., Ann. chim. anal. chim. appl., (4) **25**, 5 (1943). 2. Fricke R., Meyer F. R., Z. phys. Chem., (A) **181**, 409 (1938). 3. Jirsa F., Jelinek J., Z. anorg. Chem., **158**, 63 (1926). 4. Krumholz P., Watzek A., Mikrochim. Acta, **2**, 80 (1937). 5. Fricke R., Meyer F. R., Z. physik. Chem., (A) **183**, 177 (1939). 6. Gutbier A., Maisch O., Ber. dtsch. Ges., **52**, 2275 (1919). 7. Willstätter R., Waldschmidt-Leitz E., Ber. dtsch. Ges., 54, 122 (1921). 8. Hund F., Müller J., Naturwiss., **38**, 303 (1951); Z. Elektrochem., **57**, 131 (1953). 9. Richards Th. W., Wells R. C., Z. anorg. Chem., **47**, 74 (1908). 10. Gutbier A., Maisch O., Ber. dtsch. chem. Ges., **52**, 1368 (1919). 11. Vaidya B., Nature (London), **123**, 414 (1928). 12. Hund F., Trägner E., Naturwiss., **39**, 63 (1952). 13. Voigt J., Das Kolloidale Silber, Leipzig, 1929, S. 31 ff. 14. Garner W. E., Stone F. S., Tiley P. F., Proc. Roy Soc., (A) **211**, 472 (1952). 14a. James T. H., J. Am. Chem. Soc., **62**, 536, 1649, 1654 (1940). 14б. Heinle K., диссертация. Stuttgart, 1952. 15. Watt G. W. et al., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3753 (1948); **73**, 3275, 5791 (1951); **74**, 2048 (1952).

СЕРЕБРО

1. СЕРЕБРО ДЛЯ НАПОЛНЕНИЯ СЕРЕБРЯНОГО РЕДУКТОРА [1]

В растворе 29 *г* $AgNO_3$ в 400 *мл* воды, подкисленном несколькими каплями HNO_3, подвешивают пластинку из электролитической меди или несколько палочек цинка [2]. В процессе начинающейся тотчас же реакции необходимо производить энергичное механическое помешивание смеси. Когда в растворе уже нельзя будет обнаружить присутствия ионов серебра, медную пластинку и мешалку удаляют и промывают серебряный шлам по методу многократной декантации разбавленной серной кислотой. После удаления большей части меди (цинка) шлам смывают в восстановительную трубку и промывают его в этой трубке также разбавленной серной кислотой до полного удаления меди, соответственно цинка. Затем серную кислоту заменяют приблизительно 1 н. соляной кислотой, которая должна и в дальнейшем всегда вполне покрывать серебро в редукторе и при дальнейшем его применении или в состоянии бездействия. Пузырьки воздуха удаляют путем встряхивания.

II. «МОЛЕКУЛЯРНОЕ СЕРЕБРО» [3, 4]

Чистое, хорошо промытое AgCl, в которое воткнута платиновая пластинка с припаянной к ней платиновой проволокой, обливают в химическом стакане водой. Затем устанавливают в стакане глиняный цилиндр с небольшим количеством воды и несколькими палочками цинка, присоединенными проводом к выходящей наружу платиновой проволоке. При добавлении к содержимому глиняного цилиндра нескольких капель соляной кислоты реакцию можно ускорить. Таким путем в течение нескольких суток удается восстановить 250 *г* AgCl. Для того чтобы понизить загрязнение серебра цинком, жидкость в глиняном цилиндре поддерживают все время на более низком уровне сравнительно с уровнем жидкости снаружи в стакане. По окончании реакции металлический шлам промывают водой с раствором аммиака, затем снова большим количеством воды и в заключение спиртом и эфиром.

Аналогичным путем осуществляют и регенерирование серебряного редуктора, правда, с помощью несколько упрощенной реакции, которую применял еще Вислиценус [5]. На колонку серебра, почерневшую приблизительно на протяжении $^3/_4$ ее длины вследствие поверхностного образования хлорида, кладут кусочек цинка, причем редуктор лучше всего наполнить разбавленной серной кислотой. При хорошем соприкосновении цинка с содержимым редуктора восстановление хлорида протекает очень быстро.

Свойства. Тяжелый серый порошок. Отдельные частички «молекулярного» серебра являются компактнодисперсными и пронизаны многочисленными порами, радиус которых имеет порядок величины 10^1 Å. Спекшиеся друг с другом отдельные зернышки представляют собой первичные частички. [4].

Общие замечания. По методу I, по которому также возможно получение меди в порошке из раствора $CuSO_4$ и цинковой пыли [6] и получение олова в порошке из раствора станнита и цинковых пластинок [7], в большинстве случаев образуются не очень чистые продукты [8]. По всей вероятности присутствие загрязняющих примесей, состоящих из менее благородного металла, обусловлено в меньшей степени неполнотой взаимодействия, чем последующим их выделением с образованием смешанных кристаллов [9]. Осадки меди, полученные при низкой температуре, отличаются сильно выраженными пирофорными свойствами [8]. Степень чистоты продуктов, полученных по методу II, значительно выше.

Литература. 1. Walden G. H., Hammett L. P., Edmonds S. M., J. Am. Chem. Soc., **56**, 350 (1934). 2. Fischbeck K., Ellinghaus W., Z. anorg. Chem., **165**, 55 (1927). 3. Gomberg M., Cohne L. H., Ber. dtsch. chem. Ges., **39**, 3274, особенно 3287 (1906). 4. Schwab G.-M., J. Phys. Coll. Chem., **54**, 576 (1950). 5. Wislicenus W., Liebigs Ann., **149**, 220 (1869). 6. Gattermann L., Ber. dtsch. chem. Ges., **23**, 1218 (1890). 7. Buchner G., Chem. Ztg., **1894**, 1904. 8. Fricke R., Meyer F. R., Z. phys. Chem., (A) **183**, 177 (1938). 9. Straumanis M. E., Fang C. C., J. Elektrochem. Soc., **98**, 9 (1951).

АКТИВНЫЕ ПЛАТИНА И ПАЛЛАДИЙ

Методы получения активных препаратов металлических платины и палладия, содержащих вещество носителя или не содержащих его, описаны в гл. II, в разделе 29 («Платиновые металлы»).

НИКЕЛЬ РЭНЕЯ

$$\underset{27,0}{m\mathrm{Ni}\cdot n\mathrm{Al}}+\underset{120,0}{3n\mathrm{NaOH}}=n\mathrm{Na_3Al(OH)_6}+m\mathrm{Ni}+1^1/_2n\mathrm{H_2}$$

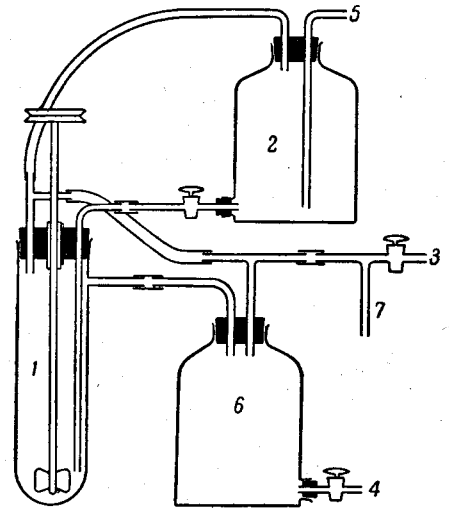
I. ПО ПОЛЮ И ХИЛЛИ [1]

В 400 *г* расплавленного алюминия, нагретого до 1200° (в тигле из шамота), сразу вносят 300 *г* никеля в кубиках. Никель в кубиках особенно пригоден для этой цели потому, что он вследствие своей пористости достаточно быстро переходит в раствор при первоначально еще относительно довольно низкой температуре. При энергично протекающей реакции, обусловливающей повышение температуры сплава приблизительно до 1500°, никель переходит в раствор. Переведение этого сплава в жидкое состояние, следует предпринимать в атмосфере инертного газа или же под слоем расплавленной соли, чтобы предохранить алюминий от окисления.

После охлаждения сплав измельчают (разбивают или обтачивают на токарном станке) и превращают в порошок (лучше всего в шаровой мельнице). 250 *г* этого порошка вносят по порциям в 1 *л* охлажденного льдом приблизительно 25%-ного раствора едкого натра. Когда первая бурная реакция закончится, нагревание до 90—100° продолжают до тех пор, пока не прекратится выделение водорода. Осадку дают осесть и повторяют такую же обработку после сливания использованного раствора щелочи еще 2 раза, каждый раз с 1 *л* свежего раствора щелочи. Затем шлак никеля промывают по методу декантации до прекращения щелочной реакции (по фенолфталеину) промывной воды. Для этого может быть применена также описанная ниже установка непрерывного действия (без атмосферы защитного газа). В заключение воду вытесняют спиртом или диоксаном.

II. НИКЕЛЬ РЭНЕЯ W-6 [2]

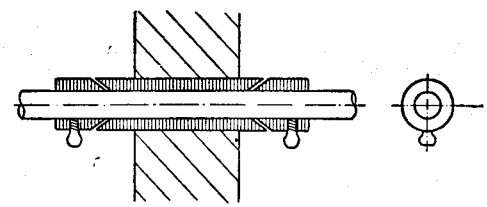
В двухлитровой конической колбе, снабженной термометром и мешалкой из нержавеющей стали, растворяют 160 *г* NaOH в 600 *мл* воды. При интенсивном перемешивании этот раствор охлаждают до 50° путем погружения в ледяную баню и затем вносят небольшими порциями 150 *г* никелево-алюминиевого сплава Рэнея (1 : 1) с такой скоростью, чтобы температура реакционного раствора поддерживалась на постоянном уровне около 50±2°. Этот процесс требует затраты приблизительно 20—30 мин. Затем смесь предоставляют самой себе при равномерном помешивании на 50 мин. При



Р и с. 294. Устройство для непрерывного промывания никеля Рэнея без доступа воздуха.

1—промывная трубка; *2*—склянка с запасом воды; *3*—кран для ввода водорода; *4*—кран для отвода использованной воды; *5*—трубка для ввода воды; *6*—использованная промывная вода.

этом температуру поддерживают сначала путем охлаждения, а затем путем нагревания на водяной бане в течение продолжительного времени на уровне 50°. Полученный таким образом шлам катализатора промывают после



Р и с. 295. Устройство для промывания никеля Рэнея без доступа воздуха; показано герметическое присоединение механической мешалки.

этого три раза по методу декантации и затем тотчас же переводят для дальнейшей обработки в промывную трубку *1* изображенной на рис. 294 и 295 установки, причем последние остатки вымывают из реакционной колбы водой. Эту трубку *1* и склянку *2* наполняют водой, и после этого возможно быстрее соби-

рают всю установку. При этом резиновые трубки и пробки закрепляют шпагатом. Затем на всю установку распространяют через кран *3* дополнительное давление водорода (не содержащего кислорода) равное 0,5 *атм*. При перемешивании смеси настолько интенсивном, что контактное вещество подхватывается на высоту 18—20 *см*, скорость течения промывной воды регулируют приблизительно на уровне 250 *мл* в 1 мин. Когда запас воды в склянке *2* приходит к концу, открывают одновременно выпускной кран *4* и подводящую трубку *5*, связанную с еще бо́льшим резервуаром воды, так, чтобы такое же количество воды, которое вытекает снизу, пополнялось бы сверху.

После того как через промывную трубку *1* будет пропущено таким путем 15 *л* воды, перемешивание и промывание прекращают и, выравнив избыточное давление, установку разбирают. Воду, находящуюся над катализатором, сливают, а катализатор промывают 95%-ным спиртом и смывают его в пробирку для центрифугирования емкостью 250 *мл*. Его промывают 3 раза путем перемешивания (но не встряхивания) каждый раз со 150 *мл* 95%-ного спирта и столько же раз с абсолютным спиртом, после чего каждый раз производят центрифугирование. При 1500—2000 об/мин для отделения осадка достаточно 1—2 мин. Катализатор сохраняют под слоем спирта в холодильнике.

Все манипуляции следует проводить возможно быстрее. Время от начала опыта до установки в холодильник готового контактного катализатора не должно превышать 3 час.

Свойства. Тяжелый серо-черный пирофорный порошок, находящий применение в качестве катализатора для гидрирования [3]. Так же как и железо или кобальт Рэнея, он может быть с успехом применен, в частности в качестве исходного материала для получения соответствующих карбонильных соединений [4]. Никель Рэнея был также предложен в качестве катализатора; он может быть подвергнут сильному активированию [6] металлами платиновой группы, в особенности если активирование будет осуществлено непосредственно перед применением контактной массы [7].

Отдельные зернышки контактной массы очень пористы, и их структура сходна с рыхлой структурой отдельных кристаллитов. Величина первичных частичек колеблется между 10 и 100 Å [8, 9]. Удельная поверхность никеля Рэнея W-6 оказалась равной 87 $м^2$ на 1 *г* [10].

Общие замечания. Этот принцип получения активного никеля, предложенный Рэнеем [11], можно подвергать весьма многочисленным изменениям с целью получения катализаторов весьма различной активности [12]. В зависимости от изменения внешних условий (температуры, продолжительности) при разложении сплавов и при промывании сырой контактной массы Адкинсом и сотрудниками [13] было установлено существование следующих типов:

Таблица

Тип никеля Рэнея	Литературный источник, содержащий точное описание способа получения
W-1	L. W. Covert, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4116 (1932)
W-2	Р. Мозинго, Синт. орг. преп., сб. 3, Издатинлит, 1952, стр. 338
W-3, W-4	A. A. Pavlic, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1471 (1946)
W-5, W-6, W-7	H. Adkins, H. R. Billica [2]

Скелет контактной массы никеля, получаемой согласно упомянутому выше указанию Поля и Хилла, приблизительно соответствует типу W-2.

Чем более мягкими были условия разложения, тем активнее контактная масса. В то время как W-1 и W-2 оказываются надежными и безопасными в их применении, процессы гидрирования, проводимые с помощью никеля Рэнея W-6, не могут быть осуществлены выше 100°, так как иначе течение реакции может стать слишком бурным. Кефели и Севастьянов [13а] установили, что как при повышении температуры, так и при повышении концентрации щелочи наступает увеличение устанавливаемой рентгенографическим методом величины частиц.

Готовые металлы Рэнея содержат, кроме водорода, всегда еще и незначительные количества алюминия, полное удаление которого сильно снижает активность контакта [14]. В никеле Рэнея W-6 алюминий, оставшийся в сравнительно значительном количестве (12,7%), содержится главным образом в виде Al_2O_3 [15]. Эта примесь, по всей вероятности, обусловливает стабилизацию дефектов структуры. Наиболее благоприятный состав исходного сплава, имеющий некоторое значение для свойств катализатора [16], определяется с двух точек зрения: а) сплавы с высоким содержанием металла катализатора дают продукты меньшей активности; б) сплавы определенного состава могут подобно NiAl или NiSi проявлять столь значительную устойчивость по отношению к примененному растворителю, что из них не могут быть изготовлены пригодные контактные массы. Применение упорядоченных смешанных фаз (например, Ni_2Al_3), повидимому, не дают каких-либо преимуществ, так как при растворении алюминия атомы никеля перегруппировываются [8].

Совершенно аналогичным путем могут быть получены из соответствующих сплавов алюминия также контактные массы с кобальтовым [3, 17] и с железным скелетом [3, 18], а из сплавов Деварда также и контактные массы с медным скелетом [3, 12, 19]. Они отличаются друг от друга по своей активности часто весьма специфическим образом [12, 20]. Равным образом могут быть получены и смешанные контакты при добавлении к исходному сплаву небольшого определенного количества активаторного металла (например, молибдена, хрома, кобальта [21]). Кроме алюминия, в качестве составной части сплава может быть применен и кремний [3] или магний. Последний непременно должен быть при этом растворен в умеренно разбавленной уксусной кислоте [22].

Литература. 1. Paul R., Hilly G., Bull. soc. chim. France, (5) **3**, 2330 (1936). 2. Adkins H., Billica H. R., J. Am. Chem. Soc., **70**, 695 (1948). 3. Schröter R., Angew. Chem., **54**, 229, 252 (1941). 4. Hieber E. in Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946, Bd. **24**, Anorg. Chemie, Teil II, S. 112, Wiesbaden, 1948. 5. Décombe J., C. R., 222, 90 (1946). 6. Delépine M., Horeau A., C. R., **201**, 1301 (1935); **202**, 995 (1936); Bull. soc. chim. France, (5) **4**, 31 (1937). 7. Smith G. B. et al., J. Am. Chem. Soc., **57**, 2435 (1935); **58**, 1417 (1936); **61**, 384 (1939); **63**, 1192 (1941); **72**, 3872 (1950); 8. Уразов Г. Г., Кефели Л. М., Лелчук Л., Изв. АН СССР (Новая серия), **55**, 745 (1947). 9. Guinier A., Ann. Phys., (11) **12**, 161 (1939). 10. Watt G. W., Roper W. E., Parcer S. G., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5791 (1951). 11. Raney M., пат. США 1628190 (1927). 12. Jungers J. C. et al. Bull. soc. chim. Belg., **58**, 331 (1949); **59**, 597, 604 (1950). 13. Adkins H., Pavlic A. A., J. Am. Chem. Soc., **69**, 3039 (1947). 13a. Кефели Л. М., Севастьянов И. Г., Изв. АН СССР, **83**, 863 (1952). 14. Aubri J., Bull. soc. chim. Fr., (5) **5**. 1333 (1938). 15. Ipatieff V. N., Pines H., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5320 (1950). 16. Smith H. A., Beddit W. C., Jr., Fuzek J. F., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3769 (1949). 17. Fischer F., Meyer K., Ber. dtsch. chem. Ges., **67**, 253 (1934); Faucounau L., Bull. soc. chim. France, (5) **4**, 63 (1937). 18. Paul R., Hilly G., Bull. soc. chim. France, (5) **6**, 218, (1939). 19. Faucounau L., Bull. soc. chim. France, (5) **4**, 58 (1937). 20. Herglotz H., Lissner A., Z. anorg. Chem., **260**, 141 (1949); **261**, 237 (1950). 21. Paul R., Bull. soc. chim. France, **13**, 208 (1946). 22. Pattison J. N., Degering Ed. F., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5756 (1950).

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, НАНОСИМЫЕ ПУТЕМ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

Для получения применяемых для каталитических исследований металлических покрытий путем конденсации паров металлов трудно рекомендовать какую-либо одну, подходящую для всех случаев методику.

Выбор экспериментальной методики является вопросом, связанным с изменяющимся от случая к случаю устройством аппаратуры. От этого устройства зависят методы применения и форма носителя катализатора, а также и другие технические подробности. Испарение значительного числа металлов возможно, кроме того, при вполне аналогичных условиях. Поэтому ниже будут подвергнуты рассмотрению только некоторые точки зрения, которые смогут в отдельных случаях облегчить выбор наиболее подходящей методики работы. Основные исследования в этой области принадлежат Бику, Смиту и Уилеру [1].

Металлические покрытия, нанесенные из газообразной фазы, наиболее применимы для исследования каталитической активности чистых веществ. Чтобы получить воспроизводимые результаты, лучше всего применять приборы, изготовленные полностью из стекла с прочно нанесенным носителем катализаторов, который от случая к случаю подвергается действию паров. Однако предварительно реакционная камера и в особенности носитель катализаторов должны быть подвергнуты самой тщательной очистке и нагреванию в высоком вакууме. Для этого реакционное пространство медленно нагревают до 500° и эту температуру поддерживают приблизительно в течение 2 час. Затем непосредственно после охлаждения должно быть произведено осаждение металла из газовой фазы. Все манипуляции проводят при непрерывном действии насоса.

Для нагревания вещества практикуются различные методы. При непосредственном нагревании снаружи (что возможно лишь для сравнительно легко кипящих металлов) вещество, которое должно быть осаждено из газовой фазы, помещают в трубку, соответствующим образом припаянную к аппаратуре и закрытую снаружи. Эту трубку после испарения металла отпаивают [2]. Более труднолетучие металлы испаряют электротермически. Их в соответствующем положении помещают перед носителем катализатора внутри спиралей, сделанных из вольфрамовой (или молибденовой, соответственно, танталовой) проволоки или ленты, или в лодочке из того же материала и нагревают путем непосредственного пропускания через них тока. Охлаждаемые в необходимых случаях водой электрические провода могут быть впаяны или введены при помощи пришлифованных соединений [1, 3]. Наряду с высокочастотным нагреванием [3] можно, наконец, применить и катодное распыление при тлеющем разряде [4]. Распыление металла может достигать нескольких миллиграммов в секунду и зависит от условий разрядки (сила тока, катодный каскад). Из металлов сравнительно легко распыляются висмут, мышьяк, таллий, сурьма, серебро и никель, труднее—медь, свинец, золото, железо и лишь с большим трудом—магний, алюминий, тантал и хром. Нанесенные из газовой фазы и путем распыления слои, однако, несколько различаются по своей структуре [4а]. Скорость нанесения слоя из газовой фазы не должна быть чрезмерно высокой. При испарении 0,5—1,0 *мг* в минуту обычно получают весьма пригодную и устойчивую пленку. Слишком быстрое испарение требует применения более высоких температур, при которых также и материал лодочки или спирали становится заметно летучим и может в виде за-

грязнения появиться в осаждаемой из газовой фазы пленке [4b]. Свежеосажденные из газовой фазы слои отличаются высокой адсорбционной способностью. Поэтому посторонние газы, например CO_2, SO_2 или H_2S, которые могут оказывать отравляющее действие [5], не должны проникать в аппаратуру.

Более детальные условия процесса осаждения из газовой фазы оказывают и в прочих отношениях существенное влияние на вторичную структуру и тем самым также и на каталитическую активность металлических слоев.

В высоком вакууме (выше 10^{-5} *мм* рт. ст.) на стекле получают зеркальные слои, отдельные кристаллики которых не ориентированы. Однако на ориентированных зародышах (см. ниже) слой наращивается далее ориентированным порядком («двойные пленки»).

В присутствии инертных газов (благородных газов; азот пригоден лишь условно, водород — непригоден [10]) в пределах совершенно определенного интервала давления (например, от 0,5 до 2 *мм* рт. ст. азота или аргона для никелевых пленок) слои являются строго ориентированными. Вообще кристаллиты в таких случаях отлагаются на носителе, по оси с наименьшей атомной плотностью, в то время как другие кристаллические оси не проявляют какой-либо взаимной ориентации.

При более высоких давлениях ориентировка понижается и, наконец, исчезает полностью; отдельные кристаллиты получают меньшие размеры, и пленки приобретают матовый черный вид. Такие осадки обладают в противоположность блестящим пленкам сильным рентгеновским рассеянием в малых углах [6].

Ориентировка кристалликов исчезает также и при повышении температуры носителя. Выше определенной для каждого металла характерной температуры не удается добиться образования ориентированных пленок. Слои, осажденные при более высоких температурах, не отличаются от тех, которые можно получить из «низкотемпературных слоев» путем последующего нагревания до той же температуры.

Если температуры конденсации очень низки (например, при 20° K), то образуются слои, в которых атомы расположены в значительной степени беспорядочно, как это можно установить по измерениям электропроводности, отражательной способности и испускания вторичных электронов [7]. Обширные исследования имеются в особенности в отношении состояния, обусловливающего металлическую проводимость этих слоев [8, 9]. Энергия активации старения таких беспорядочных состояний почти равна энергии колебания, вычисленной из характеристической температуры соответствующего металла колебательной энергии структурных элементов решетки, колеблющихся с предельной частотой [10].

Для разрыхления структуры было предложено одновременное нанесение из газовой фазы соответствующих веществ, проявляющих тормозящее влияние (например, вода, NaCl) [11]. Дискретно-дисперсный материал получают при применении какого-нибудь инертного материала (например, парафина) для внедрения в структуру [12]. Подобного рода препараты оказываются чрезвычайно реакционноспособными (окисление, рекомбинация кристаллической решетки). Поэтому они подвержены процессу быстрого старения.

Менее строго выраженные, однако для препаративных целей часто еще достаточно определенные металлические слои можно получить путем термического разложения карбонилов металлов на горячих поверхностях (см. стр. 743).

Литература. 1. Beeck O., Smith A. E., Wheeler A., Proc. Roy. Soc., (A) **177**, 62 (1940). 2. Suhrmann R., Z. Elektrochem., **53**, 199 (1949). 3. Angerer E., Ebert H., Technische Kunstgriffe bei physykalischen Untersuchungen, 8 Aufl., Braunschweig, 1952. 4. Kehler H., Optik, **3**, 120 (1948). 4a. Van Itterbeek A., de Greve L., Heremans F., Appl. Sci. Res., B2, 320 (1952). 4b. Heavens O. S., Nature (London), 168, 664 (1951). 5. Wolstenholme G. A., Schulman J. H., Trans. Faraday Soc., **46**, 488 (1950). 6. Caroll B., Fankuchen I., J. Chem. Phys., **16**, 153 (1948). 7. Suhrmann R., Kundt W., Naturwiss., **27**, 548 (1939); Z. Phys., **120**, 363 (1943). 8. Mayer H., Z. Naturforsch., **4a**, 527 (1949). 9. Weale R. A., Proc. Phys. Soc. (A) **62**, 135 (1949); Wright D. A., ibid., **63**, 173 (1950). 10. Suhrmann R., Schnackenberg H., Z. Phys., **119**, 287 (1942). 11. Frankenburger W., Mayrhofer K., Schwamberger E., Z. Elektrochem., **37**, 473 (1931). 12. Polanyi M., Bogdandy S., англ. пат. 269586 (1927) и 286316 (1928).

РАЗЛИЧНЫЕ МЕТОДЫ

Восстановление летучих галогенидов действием соответствующих легко испаряющихся металлов описано, например, для реакций

$$SiCl_4 + 2Zn \rightarrow 2ZnCl_2 + Si, \quad (1)$$

$$TiCl_4 + 4Na \rightarrow 4NaCl + Ti \quad (2)$$

Подобного рода реакции могут в некоторых случаях протекать также и в растворах или суспензиях в инертной жидкости. При этом

вместо чистого металла можно применять и соответствующее соединение, иногда даже интерметаллического характера, так что участник реакции сохраняется в предопределенной исходной решеткой структуре. Так, например, из $CaSi_2$ и $SbCl_3$ получают, согласно уравнению реакции

$$3CaSi_2 + 2SbCl_3 \rightarrow 6Si + 2Sb + 3CaCl_2,$$

высокоактивный кремний со структурой шестичленных циклических сеток, который может быть очищен от примеси сурьмы путем перевода в иодистое соединение и обработки горячим бензолом, а от $CaCl_2$—путем обработки холодным абсолютным спиртом. В качестве реакционной среды служит кипящий *о*-дихлорбензол [3].

Разложение амальгамы, например путем отгонки ртути, было описано для получения пирофорного хрома [4] и пирофорных металлов группы железа [5, 6, 7]. Количественное удаление ртути может, однако, как, например, при амальгаме никеля, потребовать применения более высоких температур и пониженного давления, так что продукт уже не будет очень активным. Вследствие особой структуры определенных амальгам, например амальгамы железа [8], амальгамы кобальта [6], разложение может произойти и самопроизвольно, соответственно при доступе воздуха, так что активный металл удается отфильтровать непосредственно.

Осторожное разложение соединений, при котором с выделением газа образуется желаемый металл. Целый ряд соединений металлов с водородом склонен вступать в реакцию термической диссоциации, которая в необходимых случаях с применением высокого вакуума может при достаточно низких температурах привести к количественному течению реакции. Так, например, из CuH [9], ZnH_2 [10], CeH_3 [11], UH_3 [12] можно легко получить очень мелко раздробленные металлы. Активный уран, который удается получить из UH_3, отличается замечательной способностью очень энергично поглощать водород, кислород, азот, окись углерода, двуокись углерода и другие «неблагородные» газы, так что он может быть с успехом применен для очистки редких газов, в особенности в запаянных системах [13].

Активные металлы образуются также и при термическом разложении ацетилидов [14], азидов и многих металлоорганических соединений, в особенности относящихся к металлам 1-й побочной группы периодической системы элементов, а также, например, формиата никеля [7,15]. При работе с последним соединением необходимо, кроме того, проводить реакцию в вакууме.

Весьма пригодная никелевая контактная масса, которая по своему действию равноценна никелю Рэнея, а по доступности своей даже превосходит последний, получается при разложении суспендированного в размягченном парафине в вакууме кристаллического формиата никеля. При 170—180° выделяется кристаллизационная вода, при 245—255° после этого образуется мелкораздробленный никель, благодаря среде, в которой он распределен. Для его применения сначала удаляют на нуче самые верхние слои сохраняемого в виде компактных кусков вещества путем расплавления, соответственно, растворения вещества, в котором металл распределен.

Литература. 1. Lyon D. W., Olson C. M., Lewis E. D., J. Elektrochem. Soc., **96**, 359 (1949). 2. Rabowski H., дипломная работа, Stuttgart, 1949. 3. Kautsky H., Z. Naturforsch., 8b, 45 (1953). 4. Feree J., C. R., **129**, 822 (1895). 5. Pavelek F., Z. Metallk., **41**, 451 (1950). 6. Lihl F., Zemsch P., Z. Elektrochem., **56**, 985 (1952). 7. Heinle K., диссертация, Stuttgart, 1952. 8. Mayer A., Vogt E., Koll. Z., **125**, 174 (1952). 9. Wiberg E., Henle W., Z. Naturforsch., **7b**, 250 (1952). 10. Wiberg E., Henle W., Bauer R., Z. Naturforsch., **6b**, 393 (1951). 11. Eastmann E. D., Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2248 (1950). 12. Gibb, Th. R. P., Jr., McSharry J. J., Kruschwitz H. W., Jr., J. Am. Chem. Soc., **74**, 6203 (1952). 13. Dieke G. H., et al., J. opt. Soc. Am. **42**, 187, 433 (1952). 14. Fricke R., Meyer F. R., Z. phys. Chem., (A) **183**, 177 (1939). 15. Bircumshaw L. L., Edwars J., J. Chem. Soc. (London), **1950**, 1800.

ГИДРООКИСИ И ГИДРАТИРОВАННЫЕ ОКИСЛЫ (ГИДРАТЫ ОКИСЛОВ)

ГЕЛЬ ГИДРАТИРОВАННОЙ ОКИСИ ХРОМА

$$\underset{238,04}{Cr(NO_3)_3} + 3NH_4OH \rightarrow \underset{105,15}{^1/_2Cr_2O_3 \cdot aq} + \underset{240,15}{3NH_4NO_3}$$

К 1 *л* 0,04 *М* раствора $Cr(NO_3)_3$ приливают при хорошем помешивании немного больше, чем 1 *л* 0,12 *М* раствора NH_3 (избыток аммиака способствует образованию хлопьев). Осадок промывают 10 раз по методу декантации и после отфильтровывания высушивают при 150° [1].

См. другой метод, изложенный при описании метода получения препарата гидроокиси хрома (III), стр. 618.

Свойства. Гель окиси хрома образует темнозеленые стекловидные зерна. По адсорбции азота можно установить, что при определении по методу БЭТ удельная

поверхность равна 310 $м^2/г$ [1]. Этот гель применяется в качестве гидрогенизационного и дегидрогенизационного катализатора [2], причем при осаждении, в особенности на Al_2O_3, он способствует течению реакции дегидрирующей циклизации [3].

ГЕЛЬ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ (СИЛИКАГЕЛЬ)

$$Na_2Si_nO_{2n+1}+2HCl=2NaCl+nSiO_2\cdot aq$$

3,4 *л* раствора силиката натрия (Мерк, *D* 1,38—1,40) при механическом помешивании разбавляют 1 *л* воды, после чего к раствору медленно прибавляют 10 н. HCl до кислой реакции по тимоловому синему. Перемешивание продолжают при комнатной температуре, еще в течение 2 час., затем отсасывают и промывают продукт до прекращения кислой реакции промывной воды. После этого гель высушивают в течение 12 час. при 200°, перемалывают до желательной степени помола (50—150 отверстий на 1 $см^2$), после чего промывают до прекращения в фильтрате реакции на ион хлора. Затем продукт высушивают при 250° до постоянного веса [4].

Свойства. Матово-белые небольшие зерна геля, твердые, как стекло, обладают высокой удельной поверхностью (около 500 $м^2/г$ [5, 6]). Полученный по этому методу гель особенно пригоден для работы в области хроматографической адсорбции [4].

Общие замечания. Одни и те же гели могут в зависимости от условий их образования отличаться в весьма значительной степени по своим свойствам. Так, например, было установлено, что гели гидратированной окиси хрома, осажденные в условиях избытка щелочи, сильнее адсорбируют кислые красители, чем основные, между тем как осадки, полученные в условиях недостатка щелочи, отличаются противоположными свойствами [7]. Далее было также установлено, что соли хрома (III), отличающиеся друг от друга гидратной изомерией, при осаждении образуют осадки гидратированных окисей различного характера [8].

Сказанное может быть распространено и на силикагели. В зависимости от соотношения взятых количеств кремневой кислоты и щелочи в примененных растворах силикатов и в зависимости от того, было ли проведено осаждение стехиометрически недостаточным или избыточным количеством кислоты, из щелочной или кислой среды, вторичные структуры и поверхностные свойства высушенных гелей проявляют переменные свойства в широких пределах. «Кислые» гели являются хорошо конденсированными и в результате сильно развитой пространственной сетчатой структуры они весьма прочны, эластичны и прозрачны, как стекло [8а]. Пронизывающие их многочисленные поры имеют приблизительно близкую величину. «Щелочные» гели, наоборот, мягче и менее эластичны и обладают значительно более сильно выраженной опалесценцией. Величина пор колеблется в них в весьма широких пределах [5]. Относительно других изменений свойств силикагелей см., например, [9].

Аналогичным образом могут быть проведены также и другие осаждения гидратированных окисей. При выборе солей необходимо, однако, иметь в виду, что анионы многоосновных кислот, в особенности SO_4^{2-}, часто лишь с большим трудом поддаются отмыванию и поэтому лучше всего применять нитраты, хлориды или перхлораты. В качестве основания по возможности следует применять растворы NH_3, которые, если они являются свежеприготовленными, почти совсем не содержат ионов CO_3^{2-}. Впрочем, в тех случаях, когда металл образует устойчивые аммиачные комплексы, конечно, приходится пользоваться гидроокисями щелочных металлов. Недавно было предложено также проводить осаждение при помощи (активной) MgO [10]. Гидратированные окислы катионов, проявляющих высокий ионный потенциал, например, катиона тория (IV), можно получать также и путем гидролиза солей соответствующих металлов [11].

Большое значение имеют скорость и последовательность сливания растворов, приводимых во взаимодействие. При добавлении осаждающего реактива к раствору соли часто приходится считаться с возможностью промежуточного образования основных солей [12], которые в некоторых случаях могут уже быть признаны вполне определенными соединениями [13], соответственно с возможностью промежуточного образования определенных изополианионов, которые иногда лишь медленно подвергаются дальнейшим превращениям. Такие продукты осаждения проявляют по сравнению с препаратами, так сказать, внезапно осажденными, путем вливания раствора соли в щелочь, соответственно в кислоту своеобразное состояние старения [14].

Во всех случаях следует иметь в виду, что осадки под слоем маточного раствора подвержены процессу быстрого старения; как раз для гидратированных окислов и гидроокисей часто встречаются несколько модификаций, в которые постепенно переходят осадки, первоначально образующиеся в виде аморфных веществ. Чтобы получить наиболее активные препараты, осадки должны быть как можно скорее отделены от маточных растворов. По вопросу о рентгенографическом исследовании осадков гидроокисей см. работы Фрикке и Хюттига [14а], а также Вейзера и Милligана [14б].

Этим разносторонним влиянием на течение процесса реакций и образование агрегатного состояния следует частично объяснить значительную зависимость качества конечных продуктов от предыстории и зачастую от непредусмотренных случайностей.

Примененный для получения металлического скелета принцип перевода в раствор сознательно введенного в структуру постороннего вещества (см. стр. 747) может быть перенесен также и на получение гелей гидратированных окислов. Смешанные осадки кремневой кислоты и гидроокиси железа [15] или гидроокиси меди [9] при отмывании их соляной кислотой оставляют так называемый меловой силикагель. Совместное осаждение органических красителей определенной формы молекул и определенного распределения зарядов при их диспергировании в растворах силикатов натрия приводит к образованию силикагелей, которые после высушивания и промывания соответствующим растворителем проявляют специфическую адсорбционную способность для заданного красителя [15а].

Другим методом, основанным на применении этого принципа, является метод получения стекла вайкор [16]. Щелочно-боросиликатные стекла определенного состава обнаруживают при температурах, лежащих выше точки перехода, фазовое разделение с образованием почти чистого кремнезема и боратов щелочных металлов, из которых последние могут быть обратно экстрагированы горячими разбавленными кислотами,

Так как обе фазы остаются когерентными и взаимно пронизывают друг друга [17]. Полученные таким путем скелеты определенного состава, в особенности те, которые содержат Al_2O_3, находят применение в качестве катализаторов крекинга [18].

Готовые гели могут быть подвергнуты диализу или электродиализу [19] для легкого удаления ионов, которые еще в большом количестве содержатся в препарате. Однако продукты, вполне свободные от присутствия электролитов, получить таким путем весьма трудно. Для их получения применяют с бо́льшим успехом описанный на стр. 754 метод гидролиза алкоголятов.

Литература. 1. Emmett P. H., Cines M., J. Am. Chem. Soc., 68, 2535 (1946). 2. Lazier W. A., Vaughen J. V., J. Am. Chem. Soc., 54, 3080, (1932). 3. Steiner H., Faraday Soc. Disc., 1950, Nr 8, S. 264. 4. Harris R., Wick A. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 18, 276 (1946). 5. Heim W., дипломная работа, Stuttgart, 1952. 6. Kirshenbaum I., Grover R. K., J. Am. Chem. Soc., 70 1282 (1948). 7. Tewari S, M., Ghosh S., Koll. Z., 124, 31 (1951). 8. Hantsch A., Torke E., Z. anorg. Chem., 209, 60 (1932). 8a. Hurd Ch. B., Pomatti R. C., Spittle J. H., Alois F. J., J. Am. Chem. Soc., 66, 388 (1944). 9. Джишко В. А., Вишневская А. А., Чесалова В. С., ЖФХ, 24, 1416 (1950); С., 1951, II, 1265. 10. Standard Oil Development Co., франц. пат. 952 814 (1947). 11. Weiser H. B., Milligan W. O., J. Phys. Chem., 38, 513, (1934); 45, 1227 (1941). 12. Heubal J., Ann. chim. (12) 4, 699 (1949). 13. Feitknecht W., Angew., Chem., 52, 202 (1939) и более поздние работы, опубликованные в Helv. chim. Acta. 14. Kohlschütter H. W., Kalippke E., Z. phys. Chem., B42, 249 (1939). 14a. Fricke R., Hüttig G. F., Hydroxyde und Oxydhydrate в Handbuch der allgemeinen Chemie, herausgegeben von Walden P., Bd. IX, Leipzig, 1937. 14b. Weiser H. B., Milligan W. O., «The Constitution of Inorganic Gels» Advances in Colloid Science, Vol. I, New York, 1942, S. 227 ff.; Milligan W. O., J. Phys. Coll. Chem., 55, 497 (1951). 15. Holmes H. N., J. A. Anderson J. A., Ind. Eng. Chem., 17, 280 (1925). 15a. Dickey F. H., Proc. Nat. Acad. Sci. (Washington), 35, 227 (1949); Bernhard S. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 4946 (1952). 16. Weyl W. A., Angew. Chem., 63, 85 (1951). 17. Emmett P. H., Cines M. J., Phys. Coll. Chem., 51, 1248 (1947). 18. Plank C. J., пат. США 2472490 и 2480672 (1949). 19. Brintzinger H., Kuhn A., Kolloidchemisches Taschenbuch, 3 Aufl., Leipzig, 1948, S. 51.

ПИРОФОРНАЯ ГИДРАТИРОВАННАЯ ОКИСЬ ЖЕЛЕЗА (III)

$$Fe_2(SO_4)_{3\,твердый} + 6NH_4OH = Fe_2O_3 \cdot aq + 3(NH_4)_2SO_4$$

20 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ («для анализа») нагревают в течение 40—60 мин. в колбе Кьельдаля с 200 *мл* чистой приблизительно 70%-ной серной кислоты до кипения, причем парам дают возможность улетучиваться. По окончании реакции большие кристаллики в виде таблиц величиной до 2 *мм* собирают на нуче из пористого стекла, промывают их небольшим количеством воды и несколько раз ацетоном и высушивают в вакууме. Полученные кристаллики вносят затем в 200 *мл* сильно перемешиваемого приблизительно 2 н. раствора аммиака (или в соответственно меньшее количество более концентрированного раствора). При непрерывном перемешивании реакция через 10—15 мин. заканчивается. Затем осадку дают осесть, сливают маточный раствор и 4—5 раз промывают осадок по методу декантации. Наконец, гидратированную окись переносят на нуч, промывают его несколько раз водой и высушивают ацетоном и эфиром.

Для получения продукта, проявляющего максимальный пирофорный эффект, высушенный препарат осторожно нагревают в течение получаса до 300°.

Свойства. Гидратированная окись, которая даже после ее прогревания все же содержит значительное количество воды, образована из отдельных свободноподвижных по отношению друг к другу частичек, еще сохранивших внешнюю форму кристалликов сульфата. Аморфный, по данным рентгенографического исследования, скелет гидратированной окиси внутри этих метаморфизированных частиц пронизан порами. При нагревании приблизительно до 350° наступает с проявлением пирофорного эффекта самопроизвольная кристаллизация, приводящая к образованию α-Fe_2O_3 [1].

Общие замечания. Возможность топохимической реакции связана с определенными предпосылками, которым должна удовлетворять реагирующая система.

Твердое исходное вещество не должно растворяться слишком быстро, чтобы реакция протекала действительно в определенном месте и чтобы не мог еще в качестве промежуточной стадии образоваться раствор благодаря местному понижению концентрации осаждающего иона. Это условие для трехвалентных металлов, повидимому, часто оказывается выполненным при сульфатах. В случае необходимости этого можно достигнуть, прибавляя к раствору в достаточном количестве какое-нибудь органическое соединение, как, например, ацетон, гликоль, глицерин, диоксан и. т. п. Если же приходится иметь дело с «осаждением» гидратированных окисей, то для этого прибавляют пиридин, моно-, ди- или триэтиламин и т. п. (см. [2]).

Образующийся на поверхности исходных кристалликов продукт реакции не должен образовывать твердую пленку, но должен оставаться для всех участвующих в реакции растворенных веществ в неограниченной степени проницаемым, чтобы отдельные кристаллики могли до конца вступить в реакцию.

Вместо простых солей могут быть применимы также и двойные соли с легко растворимыми участниками реакции. Так, например, из $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ образуется зернистая гидратированная окись алюминия, отличающаяся весьма рыхлой структурой [2]. Основные соли могут также превращаться топохимически с образованием гидратированных окисей.

Пирофорный процесс, наблюдаемый и при так называемых «метамиктных» минералах [3], объясняется, как и в случае этих минералов, переходом аморфного состояния в кристаллическое (Энгель и Рике, Руер). Этот процесс был установлен также и для различных других гидратированных окисей, как, например,

для гидратированных окисей хрома, титана, циркония [4, 5], скандия, ниобия, таллия и др. [5]. Основной предпосылкой возможности протекания этого процесса является условие, чтобы соответствующий препарат был возможно более активным («аморфным») и чтобы наступающая при нагревании кристаллизация могла начинаться самопроизвольно.

Литература. 1. Kohlschütter H. W. et al., Z. anorg. Chem., **236**, 165 (1938); 240, 232 (1939). 2. Reconstruction Finance Corp., пат. США 2436509 (1945). 3. Faessler A., Z. Kristallogr., **104**, 81 (1942); Pabst A., Am. Min., **37**, 137 (1952); 4. Wöhler L., Koll. Z., **38**, 97 (1926). 5. Böhm J., Z. anorg. Chem., **149**, 217 (1925).

ГЕЛЬ ГИДРАТИРОВАННОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

(α-Гель по Вильштеттеру и Краут [1])

$$Al(OC_2H_5)_3 + 3H_2O_{изб} = Al(OH)_3 \cdot aq + 3C_2H_5OH$$

По Шмее [2], прибор для проведения гидролиза состоит из трехгорлой литровой колбы с нормальными шлифами, в которую налито 400 *мл* дважды дестиллированной воды. Через среднее горло пропущен стержень механической мешалки. Ко второму горлу присоединена нисходящая трубка с натронной известью, через третий тубус проходит капельная воронка с несмазанным краном, из которой к энергично перемешиваемой воде в колбу тонкой струей приливают раствор 7 *г* этилата алюминия в 200 *мл* абсолютного спирта. Этилат алюминия получают из 99,99%-ного алюминия (не содержащего кремния и железа) по одному из методов, описанных на стр. 393. Раствор получают путем кипячения этилата алюминия с абсолютным спиртом в колбе с обратным холодильником. После осаждения, при котором температура возрастает на 6—8°, осадок промывают по методу декантации дважды дестиллированной водой, причем осаждение ускоряют при помощи центрифуги [2].

Свойства. α-Гель совершенно не содержит электролитов и имеет поверхность, которая дает сравнительно щелочную реакцию. Благодаря этому он может с успехом служить адсорбентом при проведении процессов гидролитической адсорбции. [3]. Только что осажденный гель аморфен подобно жидкости [4]. В связи со своей высокой активностью он неустойчив и сравнительно быстро подвергается процессу старения, переходя через стадию бёмита в стадию байерита. При этом щелочность его поверхности в значительной степени понижается [3].

Общие замечания. Возможности модификации этого метода получения состоят в изменении температуры реакции и скорости реакции, равно как в замене рода примененного спирта. Гидролиз можно вызвать в абсолютно спиртовом растворе действием влаги из воздуха (перемешивание при доступе воздуха), путем приливания по каплям водного спирта или воды или же путем приливания по каплям водно-спиртового раствора в подогретую (при необходимости) воду. Легкость, с которой наступает гидролиз, зависит от природы спиртового остатка. Она понижается по мере перехода к более высокомолекулярному спирту и повышается в следующей последовательности: первичный спирт < вторичный спирт < третичный спирт, как это установлено для алкоголятов титана и циркония [5]. Весьма вероятно, что эта закономерность может быть распространена и на все прочие случаи.

Эта реакция может быть использована также и для получения силикагеля [6], а также гелей гидратированных окислов железа (III) [7], хрома (III) [8] и олова (IV) [9]. Полученные таким путем гели гидроокиси алюминия образуют при образовании очень хорошие контактные массы из γ-Al_2O_3 [10].

Литература. 1. Willstätter R., Kraut H., Erbacher O., Ber. dtsch. chem. Ges., 58, 2448 (1925). 2. Schmäh H., Z. Naturforsch., **1**, 322 (1946). 3. Fricke R., Schmäh H., Z. anorg. Chem., **255**, 253 (1948); Fricke R., Keefer H., Z. Naturforsch., **4a**, 76 (1949). 4. Geiling S., Glocker R., Z. Elektrochem., **49**, 269 (1943). 5. Schmidt F., Angew. Chem., **64**, 536 (1952); Bradley D. C. et al., J. Chem. Soc. (London), **1951**, 280; **1952**, 2032. 6. Grimaux E., (1884); Fricke R., Deschler O., Naturwiss., **37**, 428 (1950). 7. Thiessen P. A., Körner O., Z. anorg. Chem., **180**, 115 (1929). 8. Thiessen P. A., Kandelaky B., Z. anorg. Chem., **181**, 285 (1929). 9. Thiessen P. A., Körner O., Z. anorg. Chem., **195**, 83 (1931). 10. Adkins H. et al., J. Am. Chem. Soc., **70**, 4041 (1948); **73**, 2184 (1951).

ГИДРООКИСЬ МАГНИЯ

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$
$$40{,}32 \quad 18{,}02 \quad 58{,}34$$

Применяют активную MgO в том виде, в каком ее получают при обезвоживании микрокристаллической $Mg(OH)_2$ (см. стр. 429) путем трехчасового нагревания до 400° и поглощением из нее влаги действием холодной P_2O_5 в вакууме, достигаемом при действии масляного насоса; эту MgO обливают в фарфоровой чашечке 25%-ным (по объему) водным раствором ацетона и оставляют стоять в эксикаторе над твердым KOH. После того как приблизительно через 9 час. поглощение воды закончится, эксикатор эвакуируют. После выпаривания жидкости при комнатной температуре чашечку быстро помещают во второй эксикатор над P_2O_5. Этот эксикатор эвакуируют при помощи масляного насоса. Через 10—15 час. потеря веса при прокаливании препарата будет соответствовать содержанию конституционной воды в $Mg(OH)_2$.

Свойства. Молярная теплота растворения полученной гидроокиси приблизительно на 850 *кал* на 1 моль выше, чем та, которая соответствует хорошо выкристаллизовавшемуся бруциту. Эта термохимическая ак-

тивность объясняется большим развитием поверхности и незначительным неупорядоченным взаимным смещением гексагональных плоскостей слоев кристаллов по отношению друг к другу (структура Арнфельта) [1].

Общие замечания. Проведение гидратации окислов удается не всегда. Гидратация протекает количественно с образованием активных гидратов лишь тогда, когда взятые в реакцию окислы характеризуются крупными порами и достаточным объемом этих пор, так что доступность внутренних поверхностей окислов по мере продвижения реакции существенно не изменится вследствие более значительного объема, занимаемого гидратированным окислом. Путем добавления инертного неэлектролита рекристаллизация может быть задержана (см. стр. 753).

Байерит также может быть получен в очень чистом состоянии путем гидратации активной γ-окиси алюминия [2].

Другая возможность получения гидратированных окислов заключается в электролитическом переведении в раствор частично гидролизованных солей. По этому методу Жолибуа и Берже [3] получили гидратированные окиси магния и бериллия.

Литература. 1. Fricke R., Schnabel R., Beck K., Z. Elektrochem., 42, 881 (1936). 2. Fricke R., Jockers K., Z. anorg. Chem., 262, 3 (1950), 3. Joliboıs P., Bergès M., C. R., 224, 78 (1947).

ОКИСЛЫ

ОКИСЬ ВИСМУТА

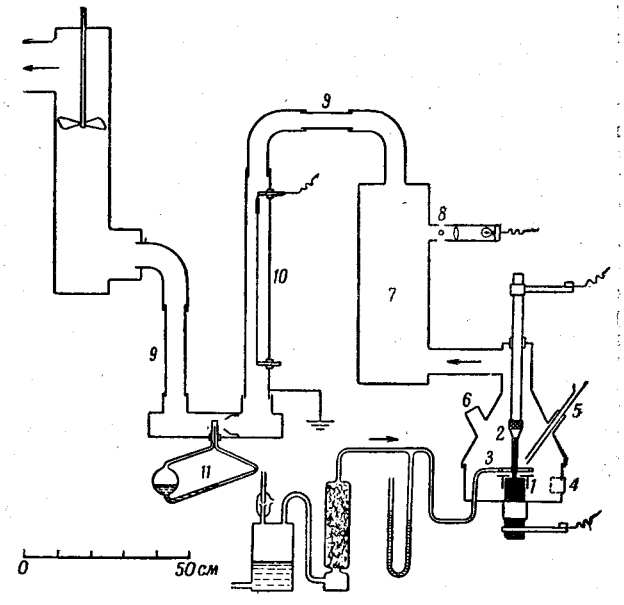
$$2Bi + 1^1/_2O_2 = Bi_2O_3$$
418,00 48,00 466,00

Получение окислов металлов путем окисления металлов в парообразном состоянии осуществляют удобнее всего по Кольшюттеру [1], пользуясь установкой, изображенной на рис. 296. Главными частями этой установки являются: электродуговая печь, камера предварительной обработки *7* и сосуд для осаждения осадка *10*.

Электрическую дугу возбуждают между испаряемым металлом, лежащим на неподвижном угольном электроде *1* в корытообразном углублении и угольным стержнем *2*, передвигающимся в вертикальном направлении. Края очагового электрода защищены от чрезмерного обжига колпачком из листового железа. Через подвижное кольцеобразное сопло *3*, имеющее многочисленные отверстия, направленные косо вниз на очаговый электрод, в сосуд вдувается сухой воздух. Вся установка помещена в кожух из толстого листового железа. Нижняя цилиндрическая часть этого кожуха снабжена дверцей *4*, а через его коническую съемную верхнюю часть может улетучиваться образующийся дым. В этой нижней части, кроме воронки для введения металлов *5*, имеется также и закрытый защитным стеклом тубус *6* для наблюдения за дугой.

Из печи дым проникает в камеру предварительной обработки *7*, которая подобно камере для летучей пыли имеет задерживающие пыль стенки. Она может быть также снабжена смотровым окошком *8* для наблюдения за свойствами дыма.

Присоединенный к этой установке сосуд для осаждения частиц дыма, работающий по принципу Коттреля, образован двумя полуцилиндрами, скрепленными на одной стороне двумя



Р и с. 296. Получение активных окисей металлов путем окисления паров металлов.

1—неподвижный угольный электрод; *2*—подвижный угольный электрод; *3*—кольцеобразное сопло; *4*—дверца; *5*—воронка для введения металлов; *6*—тубус с защитным стеклом; *7*—камера предварительной обработки с боковыми окошечками (на рисунке не показаны); *8*—смотровое окошко с осветительным приспособлением; *9*—стеклянная трубка (остальные части установки изготовлены из листового железа); *10*—трубка для осаждения; *11*-измеритель давления оросительной струи.

шарнирами, а на другой стороне—двумя свинчивающимися между собой скобами. Внутренняя стенка покрыта тонким листовым алюминием, который можно извлекать в виде цилиндра и наматывать спиралью. По оси этого цилиндра натянута хорошо изолированная тонкая стальная проволока, соединенная с генератором высокого напряжения.

Металлический висмут берут в количестве 3—4 *г*, так что дуга, питаемая током 10 *а* при напряжении 72 *в*, доводит металл до спокойного кипения. Через сопло одновременно вдувают струю воздуха со скоростью 3—5 *л* в минуту. Переведение всего количества металла в дисперсную окись в сосуде для осаждения удается

не всегда. Из 10 *г* металла, на переработку которого требуется затрата около получаса, можно в среднем получить около 7 *г* окиси.

Свойства. Лимонно-желтый порошок, столь мелкий, что отдельные зерна не ощущаются при растирании между пальцами. Под микроскопом лишь при сильном увеличении можно различить отдельные просвечивающие зернышки; однако их форму рассмотреть не удается.

Общие сведения. Рост частичек газовой фазы позволяет отчетливо распознать две стадии. *Первичный рост*, протекающий чрезвычайно быстро, приводит к образованию частичек диаметром приблизительно 500—1000 Å [2, 3]. Можно допустить, что в течение этой стадии происходит агрегация вещества из области «*вовлечения вещества*» зародышем. Во вторую стадию протекает *вторичный рост*, значительно более медленный и в существенной степени определяемый давлением пара вещества. Эта стадия в некоторой степени аналогична процессу старения осадков под слоем маточного раствора. Быстрое охлаждение может затормозить эффект старения.

Для сожжения металлического пара необходимы сравнительно высокие температуры. При мягких условиях могут быть получены дымы окислов в результате окисления летучих соединений металлов. Летучие хлориды, например $AlCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $SnCl_4$ и т. д., могут быть приведены во взаимодействие со струей водорода [4] или при помощи вспомогательной горелки с кислородом [5]. Однако и взаимодействие таких хлоридов с паром воды имеет своим результатом образование высокодисперсных окислов, которые получили применение в технике в качестве активных наполнителей. Карбонилы окисляются, будучи смешаны с газами, содержащими кислород, уже при облучении их ультрафиолетовым или еще более богатым энергией светом (см. стр. 743); аналогичным образом могут быть введены в реакцию металлоорганические соединения. Последний метод, испытанный на $Pb(CH_3)_4$ [6], несомненно может найти всеобщее применение.

Соответственно случайности образования зародышей дымы, образованные окислами, являются вообще весьма гетеродисперсными [2, 3]. Отдельные частички отличаются в большинстве случаев шарообразной формой; их диаметр колеблется в пределах около 100 Å. Удельная поверхность находится в пределах порядка величины около 100 $м^2 \cdot г^{-1}$.

Синтез из элементов применяется также при получении окисных контактных веществ на металлических носителях путем поверхностного окисления тонкораздробленного металла [7, 8]. Иногда при таких наращиваемых слоях приходится считаться с образованием модификаций окислов, неизвестных для чистых веществ.

Литература. 1. Kohlschütter V., Tüscher J. L., Z. Elektrochem., **27**, 225 (1921); Maier R., франц. пат. 878305 (1942). 2. Beischer D. Z. Elektrochem., **44**, 375 (1938). 3. Meldau R., Teichmüller M., Z. Elektrochem., **47**, 95, 191, 630, 634 (1941). 4. Cernia E., Cevidalli G., Chim. Industr. (Milano), **33**, 353 (1951). 5. Säurefabrik Schweizerhall, франц. пат. 981110 (1949). 6. Nagel P., Jander G., Scholz G., Koll. Z., **107**, 194 (1944). 7. Langbein — Pfanhauser — Werke A.—G., герм. пат. 743160 (1941). 8. Garner W. E., Stone F. S., Tiley P. F., Proc. Roy. Soc., (A) **211**, 472 (1952).

Температура нагревания, °С	Содержание воды, %	[1][a] Теплота растворения, *ккал/моль*	[2] Удельная поверхность (БЭТ), $м^2/г^{-1}$	[3] Плотность, $г/см^{-3}$	[3] Объем пор, %[б]	[3] Обычный диаметр пор, Å	[3] Средняя величина частиц, Å	[3] Среднее расстояние между вторичными плоскостями решетки, Å
Бёмит	—	—	196	2,86	50,0	63	87	161
400	—	—	211	3,28	60,4	69	43	140
500	4,2	102,2	—	—	—	—	—	—
600	1,91	103,3	181	3,40	64,7	89	49	132
700	1,45	102,2	—	—	—	—	—	—
800	2,05	99,9	138	3,45	63,5	144	59	126
900	2,83	95,8	—	—	—	—	—	—
1000	—	—	84	3,54	59,9	140	64	151
1100[в]	—	—	37	3,67	49,1	140	—	—
1200[в]	—	—	—	3,86	33,4	—	—	—

[а] Эти значения были измерены на одной γ-окиси, которая была получена из осажденной гидроокиси. Если даже старение этой гидроокиси проходит через стадию бёмита, то эти окиси не вполне идентичны другим окисям, их свойства не могут быть строго сопоставляемы. Для получения данных для выводов относительно величины эффекта и его зависимости от предыстории приведенное выше сопоставление представляется вполне пригодным.

[б] Эта часть объема относится к порам, диаметр которых меньше, чем приблизительно $2 \cdot 10^4$ Å.

[в] Начиная приблизительно от 1000° в увеличивающейся степени появляется α-окись.

γ-ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ

(из синтетического бёмита)

$$2AlO(OH) \rightarrow Al_2O_3$$
$$119{,}96 \qquad 101{,}94$$

При нагревании свежеполученного тонкоизмельченного бёмита (метод получения 1, стр. 389) в токе сухого воздуха при давлении 40 *мм* рт. ст. в зависимости от температуры нагревания при двухчасовой продолжительности этого нагревания получаются препараты, характеризующиеся следующими свойствами (см. таблицу на стр. 756):

Эти препараты представляют собой очень гигроскопичные белые порошки, частички которых характеризуются ясно выраженной ячеистой вторичной структурой [3, 4]. Первичные частички, кроме того, характеризуются неупорядоченными дефектами решетки. γ-Al_2O_3, полученная из бёмита, переходит при гидратации в байерит [5]. γ-Al_2O_3 имеет весьма большое практическое применение в качестве адсорбента, катализатора и носителя контактных веществ [6].

γ-ОКИСЬ ЖЕЛЕЗА (III)

(из синтетического лепидокрокита [7])

$$2FeO(OH) \rightarrow Fe_2O_3$$
$$177{,}72 \qquad 159{,}70$$

При разнообразных условиях обезвоживания получают из γ-FeO(OH) (получение см. стр. 686) при одночасовом нагревании препараты окиси железа, характеризующиеся следующими свойствами:

	Температура, °С	Нагревание в открытом платиновом тигле		Нагревание в токе сухого воздуха			Нагревание в нагреваемом вакуум-эксикаторе в присутствии холодного P_2O_5		
		содерж. воды, %	тепл. раств., *ккал/моль*	содерж. воды, %	тепл. раств., *ккал/моль*	величина первичн. частиц, Å	содерж. воды, %	тепл. раств., *ккал/моль*	величина первичн. частиц, Å
Из природн. γ-FeO(OH)	300	—	—	—	—	—	2,3	56,75	70,9
Из синтетич. γ-FeO(OH)	200	—	—	7,0	64,2[a]	—	4,1	65,9	—
	300	4,9	62,9	4,4	63,3	35,8	2,5	60,0	39,1
	400	4,3	61,3	3,6	60,8	—	1,4	59,0	45,0

[a] На рентгенограмме препарата заметны, кроме того, линии γ-FeO(OH).

Полученные при более низких температурах окислы отличаются весьма разрыхленной пористой структурой, которая допускает диффузию газов через атомарные каналы в самих кристалликах [8]. При температурах выше 400° происходит превращение в α-форму. Весьма гигроскопичной является также и γ-Fe_2O_3. Вследствие своих ферромагнитных свойств γ-Fe_2O_3 представляет значительный практический интерес [9].

Общие замечания. Процесс обезвоживания подвержен влиянию многочисленных факторов. Экспериментальное его проведение определяется поэтому в зависимости от преследуемой цели нижеследующими соображениями.

Температура и продолжительность высушивания находятся во взаимной зависимости в том смысле, что при повышенной температуре следует ожидать и ускоренного течения процесса старения. Поэтому неодинаковые комбинации температуры нагревания и продолжительности нагревания, в результате которых образуются продукты одинакового аналитического состава, вовсе не должны непременно иметь своим результатом получение препаратов одинаковых термохимической, адсорбционной или каталитической активности [9a]. Поэтому желательное ускорение дегидратации может быть достигнуто различными путями.

Удалением выделяемой воды при помощи пропускания тока сильно высушенного воздуха или газа или при помощи соответствующего растворителя, как, например, по методу высушивания ацетоном [10], который, однако, проявляет чрезвычайно мягкое действие. При этом следует иметь в виду, что отдача воды может быть в значительной степени подвержена влиянию со стороны определенных газов [11]. Действие таких посторонних газов не ограничивается только процессом обезвоживания. Даже реакционная способность окислов, образующихся в результате таких процессов, несколько изменяется, что может быть объяснено незначительным растворением газов в твердых телах [11a].

Понижением давления воды в окружающей атмосфере путем применения вакуума или высушивающих веществ или при применении обоих названных факторов. При применении во втором случае вместо эксикатора нагреваемого вакуум-эксикатора удается доводить образец, подлежащий обезвоживанию, до высокой температуры и одновременно охлаждать высушивающее вещество, так что между давлениями пара воды будет сохраняться наибольшая возможная разница. Следует иметь в виду, что давление пара воды в равновесии с активными окислами может быть в значительной степени понижено по сравнению с теми же соотношениями для неактивных окислов [12].

Во многих случаях не удается получить вполне обезвоженных высокоактивных окислов.

Интересным и неоднократно подтвержденным фактом является то обстоятельство, что при процессах дегидратации указанные выше форма и величина вторичных частичек в значительной степени остаются без изменения, в то время как величина первичных частичек сильно изменяется [4, 13]. При этом определенные кристаллографические оси исходного соединения и конечного продукта совпадают. Объяснение этого факта можно видеть в том, что в пределах ряда превращений (например, α-гидроокись→α-окись) остается в силе принцип упаковки анионов [14]. Упаковка анионов α-рядов для железа и алюминия подобна структуре наибольшей упаковки шаров гексагональной системы, а упаковка γ-рядов—структуре наибольшей упаковки шаров кубической системы. В зависимости от предыдущей температуры нагревания при γ-окисях возможно различное более или менее упорядоченное распределение катионов в промежуточных местах соответствующей решетки анионов [15].

Из аморфных гидроокисей могут быть получены только вполне определенные окиси. Аморфная $Al(OH)_3$ переходит через промежуточную стадию бёмита в γ-Al_2O_3. Из этой формы можно получить α-Al_2O_3, однако лишь при температурах, при которых в решетке восстанавливаются также и дефектные места. Наоборот, α-AlO(OH) переходит при низких температурах в активную α-Al_2O_3. Соответственно этому γ-Fe_2O_3 может быть получена лишь из γ-FeO(OH), так как из аморфной $Fe(OH)_3$ образуется α-окись.

Литература. 1. Steiner W., диссертация, Stuttgart, 1945. 2. Fricke R., Jockers K., Z. anorg. Chem., 265, 41 (1951). 3. Fricke R., Eberspächer O., Z. anorg. Chem., 265, 21 (1951). 4. Weitbrecht G., Fricke R., Z. anorg. Chem., 253, ? (1945). 5. Fricke R., Jockers K., Z. anorg. Chem., 262, 3 (1950). 6. Ипатьев В. Н., Aluminiumoxyd, Leipzig, 1929; Krzcil Fr., Aktive Tonerde, Stuttgart, 1938. 7. Fricke R., Zerrweck W., Z. Elektrochem., **43**, 52 (1937). 8. Graue G., Riehl N., Angew. Chem., 52, 112 (1939). 9. Wagenknecht F., Koll. Z., **112**, 35 (1949). 9a. Hubbard R. L., Anal. Chem., 24, 1490 (1952). 10. Willstätter R., Kraut H., Ber. dtsch. chem. Ges., 57, 1082 (1924). 11. Hüttig G. F., Dreithaler H., J. Arvid Hedvall-Festschrift, Göteborg, 1948, S. 285. 11a. Hedvall J. A., Angew. Chem., 64, 59 (1952). 12. Fricke R., IVA (Stockholm) **1948**, 192. 13. Fricke R., Schoon Th., Schröder W., Z. phys. Chem., (B) 50, 13 (1941). 14. Erwin G., Acta cryst., 5, 103 (1952). 15. Stumpf H. C., Russel A. S., Newsome J. W., Tucker C. M., Ind. Eng. Chem., 42, 1398 (1950).

ОКИСЬ МАГНИЯ

Активную MgO получают обычно путем «кальцинирования» из основного карбоната (см. метод, описанный на стр. 428). В зависимости от примененной температуры и продолжительности нагревания наблюдаются следующие величины частиц (см. таблицу [1]):

Однако ввиду того что продажные основные корбонаты магния имеют весьма неопределенный состав, необходимо считаться с наличием некоторых пределов изменения свойств продажных окисей. Поэтому, для того чтобы получить препараты, свойства которых могут быть воспроизводимы с несколько большей надежностью, необходимо лучше исходить из более точно определенных соединений (например, из мелкокристаллической $Mg(OH)_2$ [2]; получение см. стр. 429. $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ [3, 4]). Активность таких окисей обусловлена не только определенной величиной частичек, но в особенности и значительным расширением решетки.

Температура °C	Продолжительность нагревания, часы	Величина частиц	
		установленная рентгенографически, Å	наблюдаемая через ультрамикроскоп, Å
370	60	30	100
725	1—4	46	100
820	1—4	50	100
920	1—4	300	200—300
980	1—4	300	300—500
1200	4	300	1000—3000

ОКИСЬ ЦИНКА

$$\underset{189,42}{ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O} = \underset{153,40}{ZnC_2O_4} + 2H_2O$$

$$\underset{153,40}{ZnC_2O_4} = \underset{81,38}{ZnO} + CO_2 + CO$$

27,3 *г* безводного $ZnCl_2$ растворяют в 200 *мл* воды и добавляют к раствору 2,5 *мл* 2 н. HCl. Одновременно изготовляют второй раствор из 31,3 *г* $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, растворенных в 220 *мл* воды с добавлением 2,5 *мл* 2 н. раствора NH_3.

Оба раствора подогревают до 70° и при непрерывном помешивании тонкой струей приливают раствор оксалата к раствору цинковой соли. Осадок оксалата, после того как он осядет на дно, несколько раз промывают по методу декантации до прекращения реакции на ион хлора в самом осадке. Затем осадок переносят на нуч и отсасывают его досуха. Осадок $ZnC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ постепенно нагревают в плоской чашке в сушильном шкафу в течение 6 час. до 240° и затем еще в течение 12 час. оставляют стоять при этой же температуре. При этом он почти до конца теряет свою кристаллизационную воду. В заключение безводный оксалат переводят путем четырехчасового нагревания до 400° в окись.

Свойства. Тонкий белый порошок с насыпной плотностью, равной 0,85 *г* на 1 *мл*. Величина первичных

частичек, у которых в решетке еще имеются некоторые дефекты, превышает 500 Å [5].

Общие замечания. Кинетическое исследование распада карбонатов и оксалатов часто дает возможность установить закон, определяющий время распада и имеющий форму $dc/dt = k \cdot C^{2/3}$, т. е. форму процесса реакции $^2/_3$-го порядка. В соответствии с модельным представлением реакция начинается на поверхности кристаллитов и постепенно распространяется внутрь [6, 7]. Такой процесс не является невероятным также и из теоретических соображений [8]. Температурная зависимость константы скорости k, обыкновенно может быть хорошо выражена уравнением Аррениуса. Возможная в этих случаях (так же, как и при процессах дегидратации гидратированных окислов) зависимость процесса диссоциации от атмосферы газа основана главным образом на изменении энергии активации. Так, например, для распада природного магнезита было найдено [7]:

Атмосфера	Сухой воздух	Вакуум	Водород	Влажный воздух	Вода
Энергия активации, *ккал* . . .	42,15	36,13	27,89	27,22	26,79

При применении соответствующей атмосферы, например смеси воздуха с водой и аммиаком при парциальном давлении последних, равном 40 *мм* рт. ст., можно осуществлять разложение магнезита в препаративном масштабе уже при 500° [9].

В то время как термическое разложение карбонатов и основных карбонатов обычно очень однозначно приводит к образованию ожидаемой окиси, разложение оксалатов является менее однородным. При разложении в вакууме получают в зависимости от основности и большей или меньшей активности металла карбонаты, окиси или металлы, причем оба последних продукта зачастую появляются совместно (например, Pb+PbO [10]; Cd+CdO [11]). Разложение на воздухе приводит к образованию наиболее устойчивой окиси. Впрочем, наиболее устойчивая модификация бывает достигнута не всегда, как, например, при FeC_2O_4, из которого образуется смесь γ-Fe_2O_3 с α-Fe_2O_3.

При применении гидратов или, вернее, сольватов (из которых, например, для ZnC_2O_4 известны многие [5]) или двойных солей аммония (например, $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2 CO_3 \cdot 4H_2O$ [12]) можно получить сначала очень тонкоизмельченный активный исходный материал, который в общем случае может быть подвергнут разложению при более мягких условиях сравнительно с крупнокристаллическим исходным материалом.

В некоторых случаях можно получить очень активные препараты также и путем нагревания до весьма высоких температур, если позаботиться об образовании зерен равномерной величины и если выбрать продолжительность времени, в течение которого частичка будет подвергаться действию повышенной температуры таким образом, чтобы могла осуществиться именно желательная реакция и чтобы не оставалось больше времени для процесса рекристаллизации. После этого необходимо быстро охладить продукт [13].

Рентгенографические и ультрамикроскопические исследования показали, что окиси, полученные при более низких температурах из карбонатов и оксалатов, образуют псевдоморфозы по кристалликам исходного соединения [например, (1)]. При соотношении температур $T/T_s > {}^1/_3$ приходится считаться с протекающей в возрастающей степени совместной кристаллизацией [9].

Литература. 1. Eubank W. R., J. Am. Ceram. Soc., **34**, 225 (1951); Birks L. S., Friedmann H., J. Appl. Phys., **17**, 687 (1946). 2. Fricke R., Lüke J., Z. Elektrochem., **41**, 174 (1935). 3. Menzel H., Brückner A., Z. Elektrochem., **36**, 63, 188 (1930). 4. D'Ans J., Gloss G., Kali, verwandte Salze, Erdöl, **32**, 155 (1938). 5. Hüttig G. F., Koll. Beih., **39**, 277 (1934). 6. Hüttig G. F. et al., Z. phys. Chem. (B) **19**, 1, 420 (1932). 7. Bischoff F., Radex—Rdsch., **1950**, 141. 8. McDonald J. Y., Trans. Faraday Soc., **47**, 860 (1951). 9. Hüttig G. F., Koll. Z., **124**, 160 (1951). 10. Bircumshaw L. L., Harris I., J. Chem. Soc. (London), **1939**, 1637; **1948**, 1898. 11. Denk G., Dewald W., Z. anorg. Chem., **257**, 145 (1948). 12. Loeckle B., диссертация, Stuttgart, 1952. 13. IG Farbenindustrie AG, голланд. пат. 53576 (1939).

ДВУОКИСЬ СВИНЦА

PbO_2

$$\underset{443,37}{Pb(CH_3COO)_4} + \underset{36,02}{2H_2O'_2} = \underset{239,21}{PbO_2} + \underset{240,20}{4CH_3COOH}$$

50 *г* $Pb(CH_3COO)_4$, полученного по методу, описанному на стр. 367, хорошо раздавливают и перетирают в пробирках для центрифуги с 460 *мл* воды до тех пор, пока весь тетраацетат не перейдет в коричневую PbO_2, после чего очень тонкую суспензию подвергают центрифугированию. Осадок суспендируют четыре раза, каждый раз с 500 *мл* воды и снова осаждают по методу центрифугирования. Последняя промывная вода уже не должна показывать кислой реакции. Наконец, PbO_2 суспендируют в 50 *мл* воды, отсасывают и промывают еще 50 *мл* воды. Путем четырехкратного просасывания через осадок каждый раз по 25 *мл* ацетона вытесняют воду, а путем четырехкратного просасывания каждый раз по 25 *мл* эфира вытесняют ацетон. При этом препарат приобретает свою окончательную окраску. Затем его тотчас же высушивают в вакуум-эксикаторе [1].

Свойства. Очень мелкораздробленный тяжелый порошок светлокофейно-коричневого цвета, который разлагается при действии разбавленной HCl с выделением хлора. Его физическая активность, вызванная мелким раздроблением, дефектами решетки и аморфными при рентгенографическом исследовании примесями, которые могут быть установлены также и ультрамикроскопическим путем [2], обусловливает и его чрезвычайно сильную химическую активность. PbO_2 особенно хорошо применима для дегидрирования ароматических диоксисоединений. Чистый препарат испытывает процесс старения с выделением кислорода; через 15 часов в нем остается 95%, а через 7 суток только 89—92% первоначальной активности.

Общие замечания. Дегидратация иногда наблюдается также и при осаждении гидроокисями щелочных металлов. Этот метод описан, в частности, в применении к получению ZnO [3], CuO [4] и Ag_2O [5]. Полученные препараты обычно являются очень мелкораздробленными и часто не лишены примесей, аморфных по данным рентгенографического исследования.

Литература. 1. Kuhn R., Hammer I., Chem. Ber., **83**, 413 (1950). 2. Согласно частному сообщению проф. Куна. 3. Fricke R., Meyring K., Z. anorg. Chem., **230**, 366 (1937). 4. Fricke R., Gwinner F., Feichtner Ch., Ber. dtsch. chem. Ges., **71**, 1744 (1938); S. 1240. 5. Höst-Madsen E., Z. anorg. Chem., **79**, 195 (1913).

ОКИСЬ МЕДИ-ХРОМА

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 + 4NH_3 + 3H_2O + 2Cu(NO_3)_2 = \underset{(\cdot 3H_2O)}{}$$
$$\underset{252,01}{} \quad \underset{68,12}{} \quad \underset{54,06}{} \quad \underset{375,18}{}$$
$$= \underset{429,20}{2Cu(OH)NH_4CrO_4} + 4NH_4NO_3,$$
$$\underset{429,20}{2Cu(OH)NH_4CrO_4} = \underset{79,54}{CuO} +$$
$$+ \underset{231,56}{CuCr_2O_4} + 5H_2O + N_2$$

126 *г* $(NH_4)_2Cr_2O_7$ («для анализа») растворяют в 600 *мл* воды и добавляют 150 *мл* 28%-ного раствора аммиака. Этот раствор вливают тонкой струей при помешивании рукой к подогретому раствору 242 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в 800 *мл* воды. Красно-бурый осадок $Cu(OH)NH_4CrO_4$ [1] в течение нескольких минут перемешивают и затем отсасывают на нуче; затем его отжимают и высушивают при 110° в сушильном шкафу. Полученную массу измельчают на крупные куски и нагревают в покрытой крышкой никелевой или фарфоровой чашке в муфельной печи в течение 1 часа до 350—450°. Продукт реакции [$CuO + CuCr_2O_4$ (2)] измельчают в ступке и 3 раза размешивают для удаления меди в двухлитровом стакане, каждый раз с 1,2 *л* 10%-ной CH_3COOH, причем каждый раз после оседания производят декантацию. Нерастворившийся остаток промывают, наконец, 4 раза подобным же образом водой, отсасывают, высушивают при 110° и растирают в порошок. Последнее осаждение часто затруднено тем, что препарат образует коллоидный раствор.

Свойства. Тонкий черный порошок, который не проявляет никакой чувствительности по отношению к кислороду воздуха и к влаге. Окись меди-хрома представляет собой при наличии функциональных групп, содержащих кислород, особенно активное контактное вещество [4] для гидрирования.

Общие замечания. Возможность термического разложения проявляется уже у обычных хроматов аммония [5], причем, поскольку это разложение протекает на воздухе, образуются весьма активные окислы хрома. Ввиду того что при этой реакции разложения выделяются значительные количества тепла, необходимо проводить ее с тонкими слоями (плоские чашки) весьма осторожно так, чтобы чашка была нагрета только в одном месте. При этом массы, прореагировавшие на этом месте, необходимо отодвигать каждый раз в более холодные места чашки.

Полученное по указанной выше методике контактное вещество легко может еще сохранить избыток CuO, из которой во время применения может образоваться Cu_2O [6], последняя же в значительной степени понижает активность препарата. Если мы в приведенной выше смеси заменим 24 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ на 26 *г* $Ba(NO_3)_2$, то можно почти безусловно избежать понижения активности контактного вещества. Барий появляется в готовом контактном веществе в виде $BaCrO_4$ [2]. Вместо бариевого соединения можно применить также и соединения кальция, магния, цинка или марганца.

Описанный выше метод может быть применен также и для получения других смешанных окислов с окисью хрома, например окиси Mn—Cr или окиси Zn—Cr [7].

Литература. 1. Calingaert G., Edgar G., Ind. Eng. Chem., **26**, 878 (1934). 2. Stroupe J. D., J. Am. Chem. Soc., **71**, 569 (1949). 3. Лэзир В., Арнольд Х., Синт. орг. преп., сб. 2, Издатинлит, 1949, стр. 301. 4. Adkins H., Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper—Chromium Oxyde and Nickel Catalysts, Madison (Wisconsin), 1937; Grundmann Ch., Angew. Chem., **54**, 469 (1941). 5. Fischbeck K., Spingler H., Z. anorg. Chem., **235**, 183 (1938); **241**, 209 (1939). 6. Rabes I., Schenck R., Z. Elektrochem., **52**, 37 (1948). 7. Taylor H. S., Liang Sh. Ch., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2989 (1947).

ГОПКАЛИТ

I. ГОПКАЛИТ I

Гопкалит I состоит из смеси 50% MnO_2, 30% CuO, 15% Co_2O_3 и 5% Ag_2O [1]. Его составные части получают следующим образом:

а) ДВУОКИСЬ МАРГАНЦА [2]

$$\underset{316,06}{2KMnO_4} + 5H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2Mn(SO_4)_2 +$$
$$5H_2O + 1^1/_2O_2$$
$$2Mn(SO_4)_2 + 4H_2O = \underset{173,86}{2MnO_2} + 4H_2SO_4$$

100 *г* измельченного в тонкий порошок $KMnO_4$ обливают 650 *г* холодной 75%-ной серной кислоты и смесь оставляют стоять в течение нескольких суток. Выделяющаяся сначала $HMnO_4$ в течение этого времени разлагается с выделением кислорода, так что в конце концов остается темножелтый раствор. Этот раствор приливают к большому избытку воды; при этом выделяется весьма мелкораздробленная гидратированная MnO_2, которую несколько раз промывают по методу декантации и, наконец, на нуче до прекращения реакции фильтрата на ион SO_4^{2-}.

б) ОКИСЬ МЕДИ [1]

$$CuSO_4 + 2NaOH = CuO + Na_2SO_4 + H_2O$$
$(\cdot 5H_2O)$
249,71 80,02 79,54

430 *мл* 2 н. раствора NaOH нагревают приблизительно до 80° и при хорошем перемешивании в этот раствор вливают раствор 103,5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 300 *мл* воды. Перемешивание продолжают в течение нескольких минут и в это время добавляют 2 н. раствор H_2SO_4 (около 15 *мл*) до тех пор, пока раствор, в котором будет суспендирована CuO, не будет показывать нейтральную реакцию. Затем дают осадку осесть и промывают его, как было описано при MnO_2.

в) ОКИСЬ КОБАЛЬТА (III) [3]

$$2CoSO_4 + 4NaOH + NaOCl = Co_2O_3 +$$
$(\cdot 7H_2O)$
310,08 160,04 165,88
$$+ 2Na_2SO_4 + NaCl + 2H_2O$$

Раствор 56,2 *г* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в 200 *мл* воды обрабатывают при комнатной температуре не очень большим избытком сильно щелочного раствора гипохлорита натрия. После того как выделение газа почти совсем прекратится, жидкость отделяют декантацией от тяжелого черного сразу же выпадающего осадка, оказывающего каталитическое действие на разложение избытка гипохлорита. Осадок промывают, как было указано выше.

После этого все осадки перемешивают с добавлением приблизительно 1,5 *л* воды. К полученной суспензии добавляют раствор 8,07 *г* $AgNO_3$ в возможно меньшем количестве воды и при интенсивном дальнейшем перемешивании осаждают из раствора Ag_2O путем добавления 23,8 *мл* 2 н. раствора NaOH. Затем обработку продолжают так, как указывается ниже для гопкалита II.

II. ГОПКАЛИТ II

Гопкалит II состоит из 60% MnO_2 и 40% CuO. Это контактное вещество, так же как и описанное выше, можно получить путем последовательного перемешивания отдельных составных частей [4] или же в виде смешанного осадка [5].

$$1m \cdot MnSO_4 + 2m \cdot NaOH + {}^1/_2 m \cdot O_2 =$$
$(\cdot 4H_2O)$
223,08 80,02
$$= 1m \cdot MnO_2 + 1m \cdot Na_2SO_4 + 1m \cdot H_2O,$$
86,93

$$1n \cdot CuSO_4 + 2n \cdot NaOH =$$
$(\cdot 5H_2O)$
249,71 80,02
$$= 1n \cdot CuO + 1n \cdot Na_2SO_4 + 1n \cdot H_2O$$
79,54

В соответствии с требуемым составом $m/n = 60 \cdot 79{,}6 : 40 \cdot 86{,}9 = 1{,}37$.

В 1,5 *л* горячей воды, находящейся в трехлитровой конической колбе, растворяют 155 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ и 125 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Пропуская через горячий нагретый до 70—80° раствор сильную струю воздуха, к раствору приливают из капельной воронки при энергичном взбалтывании 400 *мл* 25%-ного раствора NaOH. После дальнейшего пропускания воздуха в течение 10 мин. осадок несколько раз промывают горячей водой по методу декантации, а затем на нуче—до нейтральной реакции промывных вод. Осадок при многократном раздавливании и утрамбовывании как можно лучше отсасывают и затем гранулируют.

Для гранулирования еще сырой осадок на фильтре спрессовывают в лепешку, которую после высушивания при 120° измельчают. Другой способ заключается в перемешивании массы с 80%-ным спиртом до образования лепешки, которую тонким слоем продавливают через блестящую медную сетку (диаметр отверстия 1—2 *мм*). После высушивания гранулированный материал может быть удален с противоположной поверхности сетки [6]. Если с разбавленным спиртом не удастся получить прочных зерен, то их замешивают в тесто с концентрированным водным раствором соответствующего нитрата, «формируют» зерна и после высушивания разлагают при 200—220° до прекращения выделения нитрозных газов [5]. После отсеивания примешанного тонкого порошка продукт «формируют» путем 3-часового нагревания до 200°.

Гопкалит II можно получить еще по одному методу, который заключается в следующем. Раствор сульфата марганца (II) в серной кислоте и перманганата калия (в молярном соотношении 3 : 2) подвергают гидролизу с помощью раствора сульфата меди. Выделившийся осадок промывают аммиачным раствором сульфата тетрамминмеди до тех пор, пока в нем, по данным анализа, не окажется требуемое количество меди [L. S. Mathie-Levy, Ann. Mines, **138**, 23 (1949)].

Свойства. Коричнево-черный гранулированный материал, который необходимо сохранять без доступа

влаги. Он катализирует сжигание CO при комнатной температуре и применяется для выполнения соответствующих защитных масок.

Общие замечания. Описанные выше методы получения препаратов заключаются в процессе осаждения с немедленно следующей за ним реакцией, в которую вступает осажденный продукт (дегидратация, окисление). Эта реакция протекает в значительной степени на определенном месте, в результате чего получаются продукты, отличающиеся сильно измененной решеткой. Полная активность таких контактных веществ, образованных несколькими материалами, часто развивается лишь после названного «формированием» процесса старения, при котором вырабатывается соответствующая поверхностная структура. Чтобы зернышки контактного вещества получили устойчивый скелет, который в то же время мог бы способствовать доступности их внутренних поверхностей для проникновения к ним газов, можно добавлять при осаждении значительные количества инфузорной земли (до 50% и больше), как это делается при получении контактных масс по Фишеру—Тропшу.

Окись меди-хрома и гопкалит II являются примером того, как менее активное вещество—в данном случае CuO—может под влиянием добавления соответствующего вещества стать столь активным, что таким путем образуется пригодный катализатор. Действие такого добавочного вещества уже не ограничивается одной только функцией носителя, так как оно оказывает влияние также и на обратимость соответствующего изменения валентности и на взаимную смену адсорбции и десорбции субстрата, соответственно продукта реакции.

Литература. I. Lamb A. B., Bray W. C., Frazer J. C. W., J. Ind. Eng. Chem., 12, 213 (1920). 2. Fremy E., C. R., 82, 1231 (1876); Bad. Anilin und Sodafabrik, герм. пат. 163813 (1903); Z. Elektrochem. 11, 853 (1905). 3. Hüttner E., Z. anorg. Chem., 27, 81 (1901) S. 105 ff. 4. Lamb A. B., Scalione Ch. C., Edgar G., J. Am. Chem. Soc., 44, 738 (1922). 5. Schwab G.-M., Drikos G., Z. phys. Chem. (A) 185, 405 (1939), а также опытные данные лаборатории неорг. химии Высший техн. школы (Штутгарт). 6. Schwab G.-M., Schultes H., Z. phys. Chem. (B) 9, 265 (1930).

РАЗДЕЛ 2

ГИДРОКСОСОЛИ

Р. ШОЛЬДЕР

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Гидроксосолями называют группу комплексных соединений, у которых комплексный анион содержит в качестве характерных аддендов центрального атома, всегда представляющего собой атом металла, ионы гидроксила в соответствии с координационным числом, проявляющимся у этого атома и в других случаях. В качестве катионов в гидроксосолях функционируют почти исключительно щелочные металлы, в особенности натрий, затем барий и стронций, в отдельных случаях и кальций. Из некоторых (немногих) гидроксоанионов могут быть получены путем обменного разложения также и соли тяжелых металлов.

Гидроксокислоты по типу формулы и строения в значительной степени аналогичны известным галогеносолям. В соответствии с этим удается для ряда металлов получить смешанные галогеногидроксосоли. Поскольку металлический центральный атом способен образовывать оксосоли, гидроксосоли при повышенной температуре могут быть переведены в оксосоли. В отдельных случаях оказывается также возможным рассматривать оксогидроксосоли в качестве переходных членов этих соединений.

Образование комплексных гидроксометаллических катионов в растворе протекает по схеме, соответствующей равновесной реакции

$$Me(OH)_x + yOH^- \rightleftarrows [Me(OH)_{x+y}]^{y-}$$

при действии сильных оснований на труднорастворимые гидроокиси металлов. Эта схема одновременно выражает современную теорию так называемого амфотерного поведения этих гидроокисей металлов щелочной области. По имеющимся по настоящее время исследованиям из числа более изученных металлов нижеследующие способны образовывать гидроксосоли и тем самым являются в классическом смысле амфотерными (в порядке степеней валентности):

Me (II):Be, Sn, Pb, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd

Me (III):Al, Bi, Cr, Mn, Fe

Me (IV):Sn, Pb, Pt

Me (V):Sb

Для получения кристаллизующихся гидроксометаллатов щелочных металлов определяющим фактором является положение приведенного выше равновесия. Только одни гексагидроксосоли олова (IV), свинца (IV) и сурьмы (V) растворимы в воде при обычной температуре без разложения. Все прочие гидроксометаллаты щелочных металлов устойчивы в виде осадков в большинстве случаев лишь в очень концентрированных щелочах. Повышение температуры сдвигает соответствующее равновесие всегда в левую сторону.

Исследование системы окись металла—окись натрия—вода при постоянной температуре всегда выражается независимо от индивидуальных различий принципиально одной и той же кривой (рис. 297).

Растворимость сначала возрастает по мере повышения концентрации щелочи до некоторого максимума и затем сильно понижается. В восходящей части кривой осадком является $Me(OH)_m$, соответственно MeO_n, в нисходящей части осадок образован гидроксометаллатом натрия, растворимость которого сильно понижается при дальнейшем повышении концентрации NaOH. Из известного эмпирического факта, что концентрация щелочи при максимуме растворимости обычно находится на более высоком уровне, чем 30% NaOH, можно заключить, что получение большинства гидроксосолей щелочных металлов должно проводиться из весьма концентрированных, в большинстве случаев из 45—50%-ных растворов щелочи. Такая концентрация поддерживается в значительной степени и из соображений получения хороших выходов. Очистку кристаллической фазы от приставшей к ней высококонцентрированной щелочи часто возможно осуществить лишь в весьма несовершенной степени, так как в данном случае промывание нельзя производить даже разбавленной щелочью.

В случае гидроксосолей, так же, как и в случае галогеносолей, из некоторых двухвалентных и трехвалентных металлов могут быть получены различные типы соединений, которые при одинаковом центральном атоме отличаются числом координационно связанных гидроксильных ионов. То обстоятельство, что из гидроксометаллатов щелочных металлов менее значительной устойчивости часто удается получить только натриевую соль, в то время как калиевые соли этих гидроксосоединений не образуются, объясняется чрезвычайно легкой растворимостью соответствующих соединений калия, которые даже при весьма концентрированной щелочи уже не могут быть осаждены без одновременной кристаллизации едкого кали. Соли бария и стронция могут быть осаждены из растворов гидроксосолей щелочных металлов в концентрированной щелочи путем добавления ионов

бария или стронция в виде сравнительно труднорастворимых соединений. Свободные гидроксокислоты, которые должны бы представлять собой определенные высшие гидраты окислов металлов, в большинстве случаев, за исключением гексагидроксоплатиновой (IV) кислоты $H_2Pt(OH)_6$, неизвестны.

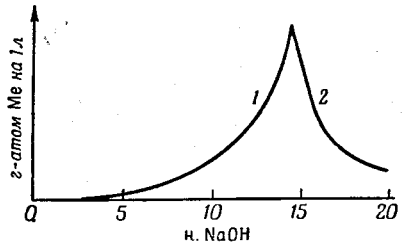


Рис. 297. Растворимость в системе: окись металла—окись натрия—вода в зависимости от концентрации щелочи.

1—M(OH)*m*, соответственно MO*n*; *2*—гидроксометаллат натрия.

Комплексохимический характер гидроксометаллов подчеркивается окраской отдельных солей и их растворов. Правильность такого представления о строении этих солей доказана течением процесса их термического обезвоживания, получением смешанных галогеногидроксосолей, наблюдениями, относящимися к соотношениям изоморфности, и результатами некоторых рентгенографических исследований.

ОБРАЩЕНИЕ С КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ЩЕЛОЧАМИ

Исходный материал. Необходимо применять самый чистый или чистый NaOH («для анализа») в форме кусочков с содержанием 97—98% NaOH и такое же едкое кали с содержанием в среднем 85% KOH (остальная часть реактива состоит из воды).

Материал для изготовления посуды. Хорошее посудное стекло настолько устойчиво по отношению к концентрированным растворам щелочей при обычной температуре, что изготовленная из него посуда может применяться для хранения 50%-ной щелочи в течение многих суток или для изготовления гидроксосолей при комнатной температуре без ущерба для чистоты препаратов. Наоборот, горячие концентрированные щелочи разрушают всякое стекло в столь значительной степени, что при высоких температурах стеклянной посудой можно пользоваться в крайнем случае лишь в течение короткого времени. Поэтому для подобных опытов необходимо пользоваться посудой из чистого серебра, которое оказывается безусловно индифферентным по отношению к кипящим щелочам наивысшей концентрации. Сосуды из чистого никеля можно применять для той же цели с неменьшим успехом; однако в связи с более высокой стоимостью их изготовления использование их обходится не дешевле.

Посуда для фильтрования. Единственно пригодными являются стеклянные фильтры из иенского стекла с диаметром пор, соответствующим номерам 3 и 4. Наиболее подходящими являются фильтры размера 17; однако и эти фильтры при часто повторяющемся фильтровании горячих щелочей высокой концентрации в значительной степени поддаются их действию и поэтому не выдерживают длительных сроков использования [1]. Можно рекомендовать окружать стеклянные фильтровальные нучи при фильтровании очень горячих высококонцентрированных щелочей манжетами, изготовленными из устойчивых материалов, для того, чтобы при часто повторяющемся внезапном растрескивании даже мало использованных нучей по возможности уменьшить опасность такого растрескивания.

Фильтры из некоторых сортов пластических масс устойчивы к действию горячих концентрированных растворов щелочей; однако относительно возможности их применения пока еще не имеется каких-либо данных.

Раствор едкого натра, не содержащий карбонатов. Сначала всегда приготовляют в серебряных колбах раствор 50%-ного вычисленного количества продажного NaOH. Во избежание временного спекания NaOH на дне колбы, очень затрудняющего работу, сосуд энергично встряхивают. В связи с сильным саморазогреванием при растворении щелочи следует воздерживаться от дополнительного нагревания, так как в противном случае горячий раствор может быть даже выброшен через присоединенный к колбе обратный холодильник. 50%-ную щелочь после медленного охлаждения оставляют стоять по меньшей мере в течение 24 час. при комнатной температуре. После этого раствор отфильтровывают от выделившегося Na_2CO_3 через фильтр из иенского стекла (17 G4) по возможности без доступа воздуха. Совершенно прозрачный фильтрат практически не содержит карбоната.

Раствор едкого натра более низкой концентрации получают из 50%-ного раствора путем соответствующего разбавления прокипяченной водой. В растворах с содержанием NaOH более 50% отделение Na_2CO_3 должно производиться при 40—60°, так как иначе будет выкристаллизовываться NaOH. Для получения таких щелочей можно также отгонять без доступа двуокиси

углерода в мерный цилиндр заранее вычисленное количество воды из не содержащей карбонатов 50%-ной щелочи. Вся применяемая посуда, в том числе обратный холодильник и стеклянные фильтровальные нучи, всегда закрывают резиновыми пробками с трубками Пелиго, наполненными 50%-ным едким кали. Ниже в таблице приводятся точки кипения 20—70%-ных растворов едкого натра и едкого кали по данным Герляха; знакомство с этими данными часто имеет существенное значение [2].

	25	42,8	53,8	66,7	81,8	100	122,2	150	233,3	*г* NaOH(KOH) на 100 *г* H_2O
NaOH	20 108°	30 116°	35 121,5°	40 128°	45 134,5°	50 142,5°	55 150,5°	60 160°	70 180,5°	% NaOH(KOH) Т. кип.
KOH	106°	113°	118°	124,5°	133°	145°	160,5°	177,5°	228°	Т. кип.

Меры предосторожности. Для защиты глаз от действия щелочей, особенно опасного для них вследствие быстро наступающего разъедающего действия, необходимо всегда надевать плотно прилегающие к глазам защитные очки. При попадании щелочи под ногти пальцев ее необходимо тотчас же удалить промыванием значительным количеством воды и затем разбавленным раствором уксусной кислоты. При обращении с серебряной посудой следует учитывать чрезвычайно повышенную по сравнению со стеклом теплопроводность серебра.

Литература. 1. Scholder R., Chem. Fabr., **11**, 541 (1938). 2. Gerlach. G Th., Z. anal. Chem., **26**, 463 (1887); v. Antropoff A., Sommer W., Z. phys. Chem., **123**, 192 (1926).

ГИДРОКСОЦИНКАТЫ НАТРИЯ

В системе $ZnO—Na_2O—H_2O$ образуются в виде осадка в зависимости от концентрации NaOH и температуры четыре различных гидроксоцинката: Na $[Zn(OH)_3]\cdot 3H_2O$; Na $[Zn(OH)_3]$; $Na_2[Zn(OH)_4]\cdot 2H_2O$; Na_2 $[Zn(OH)_4]$.

ТРИГИДРОКСОЦИНКАТ НАТРИЯ $Na[Zn(OH)_3]$

$$\underset{81,38}{ZnO} + \underset{40,01}{NaOH} + \underset{18,02}{H_2O} = \underset{139,41}{Na[Zn(OH)_3]}$$

а) После добавления 105 *г* ZnO к горячему раствору 185 *г* NaOH в 100 *мл* воды раствор кипятят с обратным холодильником в течение $^1/_2$ часа, охлаждают до 100° и с помощью воронки постепенно добавляют к нему через холодильник 85 *мл* воды. Отфильтрованный от остатка ZnO горячий раствор тотчас же охлаждают приблизительно до 15°. Если кристаллизация не наступит в течение одного дня, то в нескольких миллилитрах раствора цинката растворяют при кипячении несколько крупинок NaOH, раствор охлаждают в холодильной смеси и вызывают при умеренном охлаждении при помощи легко выделяющихся при столь высокой концентрации NaOH кристаллов тетрагидроксоцинката кристаллизацию в другой порции, состоящей из 5 *мл* первоначального раствора цинката.

После этого при трении стеклянной палочкой стенок сосуда из раствора выкристаллизовывается тригидроксоцинкат. Соль, выделившуюся через несколько часов после внесения в общее количество раствора этих затравочных кристаллов, отфильтровывают, промывают 50%-ным раствором NaOH и высушивают на глине в эвакуированном эксикаторе. Выход 50—60 *г*.

Свойства. Бесцветный микрокристаллический порошок (палочки). Водой тотчас же разлагается; 10%-ным раствором NaOH в метаноле разлагается в течение нескольких часов; в 15%-ном растворе NaOH в метаноле (18°) устойчив. При получении по методу «а» содержит в качестве примеси около 0,1 моля NaOH на 1 моль цинката.

б) Получение в чистом виде. Полученный при кипячении раствор 60 *г* ZnO в 250 *мл* 51%-ного раствора чистого едкого натра фильтруют приблизительно при 40°, охлаждают до 15° и вносят затравку в виде цинката, полученного, как указано при описании метода «а». Через 12 час. раствор фильтруют и далее поступают с ним, как указано при описании метода «а». Выход 40 *г*.

10 *г* влажного препарата встряхивают в течение 2 час. с 150 *мл* щелочного раствора метанола (100 *мл* CH_3OH и 15 *г* NaOH), после чего смесь фильтруют и осадок промывают сначала тем же метаноловым раствором, затем несколько

раз ацетоном и высушивают над силикагелем. По этому методу можно полностью удалить раствор NaOH так, что анализ на присутствие ZnO, Na_2O и H_2O будет соответствовать теоретическим величинам.

ТЕТРАГИДРОКСОЦИНКАТ НАТРИЯ $Na_2[Zn(OH)_4]$

В не содержащем карбоната прозрачном растворе 195 *г* NaOH в 140 *мл* воды растворяют при кипячении 56 *г* ZnO и фильтруют раствор при 90°. Выделившиеся через несколько часов кристаллы промывают 50%-ным раствором щелочи и высушивают в возможно тонком слое на глине в эвакуированном эксикаторе. Выход около 100 *г*.

Свойства. Мол. вес 179,42. Микрокристаллические тонкие пластинки. Примесь содержащегося в кристаллах NaOH (около 0,2 моля на 1 моль цинката) не поддается удалению.

Литература. Scholder W., Weber H., Z. anorg. Chem., **215**, 355 (1933); Scholder R., Hendrich G., ibid., **241**, 76 (1939); еще не опубликованные опыты Шольдера Р. и Остерло К.

ТЕТРАГИДРОКСОКУПРАТ (II) НАТРИЯ $Na_2[Cu(OH)_4]$

$$\underset{79,54}{CuO} + \underset{18,02}{H_2O} + \underset{80,02}{2NaOH} = \underset{177,57}{Na_2[Cu(OH)_4]}$$

а) В несодержащем карбоната прозрачном растворе щелочи, полученной из 500 *г* NaOH и 330 *мл* воды, растворяют 15 *г* самой чистой CuO путем кратковременного кипячения с обратным холодильником. Охлажденный до 110° темносиний раствор осторожно разбавляют 140 *мл* воды через обратный холодильник (при помощи воронки) и отфильтровывают при 100° от небольшого количества CuO в предварительно нагретую коническую колбу из чистого серебра. Фильтрат в конической колбе, закрытой пробкой с трубкой Пелиго (50%-ный раствор KOH), помещают для кристаллизации в электрический сушильный шкаф на 6 суток при температуре 75°. После фильтрования осадок промывают по одному разу небольшими количествами 50- и 45%-ного раствора NaOH при комнатной температуре и высушивают на глине над H_2SO_4. Выход 13 *г*.

б) Получение в чистом виде. Для удаления значительных количеств примеси едкого натра темносиние кристаллы тотчас же после промывания 50%-ной щелочью вносят в 150 *мл* 40%-ной щелочи при комнатной температуре и встряхивают их с этим раствором в течение часа, после чего отфильтровывают. Затем осадок встряхивают последовательно с каждым из следующих растворов: с 150 *мл* CH_3OH +22,5 *г* NaOH (18°), с 150 *мл* CH_3OH+15 *г* NaOH (0°) и с 150 *мл* CH_3OH+ +1,5 *г* NaOH (—10°).

Наконец, после каждой декантации осадок 2 раза размешивают с чистым метанолом (—10°), отфильтровывают и промывают метанолом, охлажденным до —15°. Кристаллы высушивают на глине над силикагелем в эксикаторе по возможности малого размера.

При самом быстром охлаждении холодильной смесью отфильтрованного от CuO раствора купрата до комнатной температуры вскоре выделяется соль в форме очень тонких светлосиних пластинок, которые, однако, не могут быть вполне очищены от избытка NaOH. Выход 20 *г*.

Свойства. Плотные темносиние кристаллы. Полученная после этой дополнительной обработки соль очень чиста, чрезвычайно чувствительна к действию влаги и на воздухе быстро приобретает темнокоричневый цвет.

Литература. Scholder R., Felsenstein R., Apel A., Z. anorg. Chem., **216**, 138 (1934); еще не опубликованные опыты Шольдера Р. и Остерло К.

ГЕКСАГИДРОКСОКУПРАТ (II) БАРИЯ $Ba_2[Cu(OH)_6]$

$$\underset{177,57}{Na_2[Cu(OH)_4]} + \underset{342,76}{2Ba(OH)_2} =$$

$$= \underset{440,32}{Ba_2[Cu(OH)_6]} + \underset{80,02}{2NaOH}$$

К 200 *мл* 50%-ного раствора едкого натра, охлажденного до 5° и не содержащего карбоната, добавляют раствор 10 *г* $CuBr_2$ в 25 *мл* воды, нагревают смесь на водяной бане до 70°, отфильтровывают ее от небольшого количества CuO и нагревают с обратным холодильником до 130°; к полученному раствору добавляют при встряхивании через складчатый фильтр горячий раствор 30 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в 50 *мл* воды. Выделившуюся соль тотчас же отфильтровывают, охлаждают в конической колбе до 0°, встряхивают в течение 5 мин. с 100 *мл* метанола, охлажденного до —10°, отфильтровывают и промывают метанолом, охлажденным до 0°, затем большими количествами ацетона и безводного эфира. Примесь эфира удаляют в эксикаторе путем длительного эвакуирования. Выход 13 *г*.

Свойства. Светлосиний порошок (агрегат ромбических кристаллов); при взаимодействии с водой разлагается. Получаемый препарат совершенно чист.

Литература. Scholder R., Felsenstein R., Apel A., Z. anorg. Chem., **216**, 138 (1934); еще не опубликованные опыты Шольдера Р. и Фёлькова У.

ТЕТРАГИДРОКСОФЕРРАТ (II) НАТРИЯ

$Na_2[Fe(OH)_4]$

$$\underset{55,85}{Fe} + \underset{80,02}{2NaOH} + \underset{36,04}{2H_2O} = \underset{169,88}{Na_2[Fe(OH)_4]} + H_2$$

К 8 *г* ferrum hydrogenio reductum, помещенным в круглодонную колбу из чистого серебра, добавляют 350 *мл* 50%-ного раствора чистого NaOH, колбу закрывают снабженной отверстиями резиновой пробкой, через которую пропускают обратный холодильник, снабженный трубкой Пелиго (содержащей щелочной раствор пирогаллола), и серебряную трубку, при помощи которой через раствор пропускают очищенный азот. После вытеснения воздуха при непрерывном пропускании азота раствор кипятят в течение $2^1/_2$ час. Охлажденный до 120° синий раствор фильтруют через стеклянный фильтровальный нуч, пластинка которого покрыта слоем ferrum hydrogenio reductum; фильтрование проводится при возможно более тщательной защите от доступа воздуха в колбу из иенского стекла, содержащую 100 *мл* 50%-ного раствора NaOH, при одновременном пропускании через колбу тока азота. Продукт охлаждают в атмосфере азота и приблизительно через 12 час. отфильтровывают в атмосфере азота серо-зеленый осадок, промывают его 50%-ным раствором NaOH и высушивают на глине в эксикаторе, наполненном азотом. Выход 4 *г*.

Свойства. Серо-зеленый микрокристаллический порошок (состоящий из многогранников); очень чувствителен к действию влаги и кислорода. Под микроскопом наряду с многогранными окрашенными кристаллами можно разглядеть небольшое количество бесцветных косо срезанных пластинок $Na_4[Fe(OH)_7]\cdot 2H_2O$ (см. стр. 768).

Литература. Scholder R., Angew. Chem., **49**, 255 (1936).

ТРИГИДРОКСОСТАННАТ (II) НАТРИЯ

$Na[Sn(OH)_3]$

$$\underset{189,61}{SnCl_2} + \underset{80,02}{2NaOH} = \underset{152,72}{Sn(OH)_2} + \underset{116,92}{2NaCl}$$

$$\underset{152,72}{Sn(OH)_2} + \underset{40,01}{NaOH} = \underset{192,73}{Na[Sn(OH)_3]}$$

Для получения $Sn(OH)_2$ осаждают молочно-мутный раствор 25 *г* $SnCl_2\cdot 2H_2O$ в 1,5 *л* воды при комнатной температуре небольшим избытком 10%-ного раствора аммиака. К раствору добавляют воды до объема 2 *л*, дают осадку отстояться, отсасывают слегка мутную жидкость, находящуюся над осадком, добавляют к осадку 2 *л* воды, снова отсасывают и повторяют эти операции еще 2—3 раза. Осадок $Sn(OH)_2$ отфильтровывают через большой фильтр из иенского стекла (25G3) сначала при обычном давлении, а затем при очень постепенном эвакуировании и промывают водой практически до отсутствия реакции на ион хлора. Содержание $Sn(OH)_2$ в пасте после сильного отсасывания определяется путем прокаливания навески до образования SnO_2. Выход, считая на $Sn(OH)_2$, достигает 85%; содержание $Sn(OH)_2$ в пасте приблизительно равно 50%.

35 *г* NaOH («для анализа») растворяют в 23 *мл* воды в широкогорлой стеклянной конической колбе емкостью 150 *мл*. В охлажденный до 50—60° раствор вносят всю пасту, содержащую $Sn(OH)_2$ (не обращая внимания на выкристаллизованный NaOH), и сосуд сейчас же закрывают резиновой пробкой, снабженной трубкой Пелиго (содержащей щелочной раствор пирогаллола). После кратковременного встряхивания $Sn(OH)_2$ переходит в раствор при одновременном осаждении небольшого количества темной SnO; концентрация щелочи при этом становится равной 50%. Теплую смесь фильтруют через стеклянный фильтр марки 17G4. Из прозрачного фильтрата, защищенного от доступа воздуха и охлажденного до 0°, в течение нескольких часов выкристаллизовывается соль. Перед фильтрованием (стеклянный фильтр марки 17G2) смесь осторожно нагревают до +8°. Для удаления из кристаллов оставшегося на них маточного раствора кристаллическую кашеобразную массу распределяют на поверхности предварительно охлажденной до 0° глиняной тарелки, которую помещают в эвакуированный эксикатор при температуре 0—3° на срок около 12 час. Выход 6 *г*.

Свойства. Бесцветные, заостренные на концах столбики из частично агрегированных кристаллов. Через некоторое время $Na[Sn(OH)_3]$ окрашивается в закрытом сосуде даже при 0° в темный цвет вследствие разложения. $Na[Sn(OH)_3]$ чувствителен к действию влаги и кислорода. Препарат, снятый с глиняной тарелки, содержит еще примесь 0,1—0,2 моля оставшегося на кристаллах едкого натра. В процессе его выделения и высушивания незначительная часть олова (II) переходит в олово (IV).

Литература. Scholder R., Pätsch R., Z. anorg. Chem., 216, 176 (1933); еще не опубликованные опыты Шольдера Р. и Краусса К.

ГЕКСАГИДРОКСОХРОМАТ (III) НАТРИЯ

$Na_3[Cr(OH)_6]$

$$\underset{350,39}{Cr(ClO_4)_3} + 6NaOH = \underset{223,06}{Na_3[Cr(OH)_6]} + \underset{367,38}{3NaClO_4}$$
$$\underset{240,06}{}$$

Ввиду того что имеющаяся в продаже гидратированная окись хрома всегда содержит значительные количества карбоната, для получения гидроксохромата (III) натрия лучше всего применять водный раствор $Cr(ClO_4)_3$, полученный из $Cr_2O_3 \cdot aq$; $NaClO_4$, образующийся при взаимодействии с NaOH, растворим в достаточной степени даже в высококонцентрированных растворах NaOH.

Продажную $Cr_2O_3 \cdot aq$ в количестве, соответствующем 3 *г* Cr_2O_3 (содержание Cr_2O_3 в продажном препарате определяется заранее), растворяют в вычисленном количестве 20—25%-ного раствора $HClO_4$, затем полученный раствор упаривают приблизительно до 25 *мл* и, профильтровав, приливают к 300 *мл* 51%-ной щелочи, не содержащей карбонатов, и кипятят смесь в течение около ½ часа с обратным холодильником. После охлаждения примерно до 120° раствор отфильтровывают в предварительно подогретую до 95° колбу для отсасывания. Темнозеленый фильтрат в серебряной колбе, закрытой пробкой с трубкой Пелиго (содержащей 50%-ный раствор КОН), оставляют стоять приблизительно на 4 часа в электрическом сушильном шкафу, в котором поддерживается температура 85°.

Выделившийся гидроксохромат (III) промывают 2 раза небольшими количествами 40%-ного раствора NaOH (18°) и тотчас же взбалтывают в течение ½ часа с 80 *мл* 5%-ного раствора NaOH в метаноле (18°); затем осадок промывают несколько раз таким же раствором NaOH в метаноле и, наконец, большим количеством ацетона, удаляемого после этого путем длительного эвакуирования в эксикаторе, наполненном силикагелем. Выход 5—6 *г*.

Из отфильтрованного от $Na_3[Cr(OH)_6]$ раствора выделяются при охлаждении многократно агрегированные пластинки смешанных кристаллов гепта- и октогидроксохромата (III).

Свойства. Микрокристаллический зеленый порошок из хорошо образованных многогранников. В холодной воде сначала растворяется, образуя прозрачный раствор, из которого после продолжительного времени постепенно в виде хлопьев выделяется $Cr_2O_3 \cdot aq$. Препарат очень чист (Cr : Na от 1 : 2,99 до 1 : 3,02).

Литература. Scholder R., Pätsch R., Z. anorg. Chem., 220, 411 (1934).

ГИДРОКСОФЕРРАТЫ (III) НАТРИЯ

При окислении кислородом раствора $Na_2[Fe(OH)_4]$ в 50%-ном NaOH при прочих равных условиях получают при 20—25° октогидроксо-, при 50—60°—гептагидроксоферрат (III), при 100—130°—оливково-зеленый, а в кипящей 55—60%-ной щелочи—красный оксоферрат (III) натрия $NaFeO_2$.

ГЕПТАГИДРОКСОФЕРРАТ (III) НАТРИЯ

$Na_4[Fe(OH)_7] \cdot 2H_2O$

I. $$\underset{339,76}{2Na_2[Fe(OH)_4]} + 4NaOH + \underset{160,04}{}\ ^1/_2O_2 + \underset{18,02}{H_2O} =$$
$$= \underset{(\cdot 2H_2O)\ 533,82}{2Na_4[Fe(OH)_7]}$$

Полученный по методу, указанному на стр. 767 раствор $Na_2[Fe(OH)_4]$ в 50%-ном едком натре, охлажденный до 120°, отфильтровывают в коническую колбу, содержащую 100 *мл* 50%-ного раствора NaOH. Через раствор, находящийся между двумя промывными склянками, содержащими 50%-ный раствор КОН, пропускают в течение 12 час. сильный ток кислорода при температуре раствора, поддерживаемой при 60°; при этом синий с зеленым оттенком раствор постепенно обесцвечивается и одновременно из него выделяются кристаллы. Осадок отфильтровывают, быстро промывают 50%-ным раствором щелочи и высушивают в виде тонкого слоя на глине в пустом эвакуированном эксикаторе, включив перед ним сосуд с силикагелем.

Более изящным является метод окисления бромом. Сосуд, содержащий раствор $Na_2[Fe(OH)_4]$, закрывают резиновой пробкой, снабженной трубкой Пелиго и капельной воронкой, через которую по каплям добавляют раствор 2—3 *мл* брома в 10 *мл* CCl_4 при энергичном встряхивании и при температуре 50—60°. Раствор брома добавляют до тех пор, пока не обесцветится раствор соли железа. Следует избегать добавления избытка брома. При той же температуре смесь оставляют стоять в течение 2 час, а затем фильтруют.

II. В несодержащий карбонатов 50%-ный раствор едкого натра вносят свежеосажденную и хорошо промытую $Fe_2O_3 \cdot aq$ и добавляют такое количество NaOH, которое по весу равно содержанию воды в пасте из Fe_2O_3. Эта паста при умеренном нагревании (не выше 60°) переходит в раствор. Смесь в серебряной конической колбе, закрытой пробкой с трубкой Пелиго

(содержащей 50%-ный раствор KOH), помещают на несколько суток в электрический сушильный шкаф при температуре 70°; при этом $Fe_2O_3 \cdot aq$ полностью переходит в почти бесцветный микрокристаллический $Na_4[Fe(OH)_7] \cdot 2H_2O$, трудно растворимый в концентрированном растворе щелочи.

Свойства. Почти бесцветный кристаллический порошок (скошенные, частично агрегированные пластинки); очень чувствителен к действию щелочи; вода и метанол разлагают препарат мгновенно с образованием $Fe_2O_3 \cdot aq$. Неустойчив уже в 30%-ном растворе NaOH (18°).

ОКТОГИДРОКСОФЕРРАТ (III) НАТРИЯ

$Na_5[Fe(OH)_8] \cdot 5H_2O$

При проведении окисления $Na_2[Fe(OH)_4]$ кислородом в сильно щелочном растворе (ср. с предыдущим методом) при 20° начинается кристаллизация октогидроксоферрата(III) в форме тонких и также почти бесцветных игл. Свежеприготовленная $Fe_2O_3 \cdot aq$ при комнатной температуре превращается в значительной своей части в эту соль в течение нескольких суток, но никогда не превращается в нее полностью.

Литература. Scholder R., Angew. Chem., **49**, 255 (1936); еще не опубликованные опыты Шольдера Р. и Краусса В.

АЛЮМИНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Из раствора с одинаковыми концентрациями NaOH и Al_2O_3 кристаллизуются в зависимости от температуры три различных алюмината натрия.

Тетранатрийгептагидроксоалюминат $Na_4[Al(OH)_7] \cdot 3H_2O$; мононатрийоксогидроксоалюминат I $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}67H_2O = Na_6[Al_6O_4(OH)_{16}]$; мононатрийоксогидроксоалюминат II $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5\,H_2O = Na_4[Al_4O_3(OH)_{10}]$.

Из раствора алюмината калия всегда получается монокалийоксогидроксоалюминат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O = K_2[Al_2O(OH)_6]$.

ТЕТРАНАТРИЙГЕПТАГИДРОКСОАЛЮМИНАТ

$Na_4[Al(OH)_7] \cdot 3H_2O$

$$Al(OH)_3 + 4NaOH = Na_4[Al(OH)_7] \cdot 3H_2O$$

78,00 160,04 292,09

45 *г* $Al(OH)_3$ растворяют в растворе едкого натра, содержащем 130 *г* NaOH и 100 *мл* воды, и кипятят с обратным холодильником в течение ½ часа.

Медленно охлажденный до комнатной температуры раствор оставляют стоять в течение 6 час., а затем отфильтровывают от обильно выделившегося осадка Na_2CO_3 (продажная $Al(OH)_3$ часто содержит значительное количество карбонатов) через стеклянный фильтр марки 17 G 4. В продолжение этого времени сильно замедленная кристаллизация алюмината натрия еще не наступает. Прозрачный фильтрат энергично перемешивают при помощи мешалки без доступа воздуха в течение 10—14 час. в круглодонной стеклянной колбе, закрытой резиновой пробкой с трубкой Пелиго и помещенной в сосуд с водой при температуре 18°. Выделившуюся густую кристаллическую массу сильно отсасывают и высушивают на глине в эвакуированном эксикаторе. Выход 38 *г*.

Свойства. Микрокристаллический порошок, состоящий из обладающих сильным двойным светопреломлением продолговатых призм со скошенными конечными гранями.

Растворим в воде. Содержит в качестве примеси 0,2—0,3 моля NaOH на моль алюмината.

МОНОНАТРИЙОКСОГИДРОКСОАЛЮМИНАТЫ

$Na_6[Al_6O_4(OH)_{16}]$

Прозрачный раствор алюмината, полученный, как описано выше, перемешивают в течение 8—10 час. при температуре 40—45°. Кристаллическую кашеобразную массу промывают 50%-ным раствором едкого натра, покрывают слоем метанола и в течение ½ часа встряхивают с 150 *мл* метанола. Затем смесь фильтруют, промывают значительными количествами метанола, а затем ацетона и высушивают над силикагелем в вакууме. Выход 24 *г*.

Свойства. Мол. вес 636,15. Микрокристаллический порошок (квадратные пластинки со скошенными ребрами). Растворяется в воде с последующим обратным выделением из раствора. Анализ показывает соотношение Al : Na = 1 : 1,02—1,04.

$Na_4[Al_4O_3(OH)_{10}]$

Раствор алюмината (см. выше) перемешивают в течение 6 час. при температуре 100—105°. В отношении дальнейшей обработки, выделения, очистки и высушивания поступают так же, как было описано выше.

Свойства. Мол. вес 417,98. Микрокристаллический порошок (тонкие шести-или восьмиугольные пластинки). Препарат очень чист.

МОНОКАЛИЙОКСОГИДРОКСОАЛЮМИНАТ

$K_2[Al_2O(OH)_6]$

Раствор, полученный при кипячении 120 *г* KOH, 30 *г* $Al(OH)_3$ и 100 *мл* воды фильтруют после многочасового стояния при комнатной температуре. Затем производят затравку солью (см. ниже) и встряхивают смесь в течение 24 час. Микрокристаллический осадок промывают небольшим количеством 50%-ного раствора едкого кали, затем 150 *мл* метанола, содержащего 5% KOH, и после этого ацетоном; затем осадок высушивают над силикагелем в вакууме. Выход 5 *г*.

Без затравки кристаллизация задерживается на несколько суток. Для получения затравочных кристаллов готовят раствор из 20 *г* KOH, 5 *г* $Al(OH)_3$ и 10 *мл* воды. Будучи отфильтрован при комнатной температуре, этот раствор при встряхивании в течение 12 час. выделяет обильное количество кристаллов (около 6,5 *г*) монокалийалюмината. Однако эти кристаллы очень мелки и не могут быть очищены от примеси раствора KOH, в особенности если его концентрация была высокой.

Свойства. Мол. вес 250,20. Микрокристаллический осадок, состоящий из многогранников; в воде растворим лишь в некоторой степени. Может быть получен в весьма чистом состоянии.

Литература. Fricke R., Jucaitis P., Z. anorg. Chem., **191**, 129 (1930); Scholder R., Kleeberg W., Schröder M., «Naturforschung und Medizin in Deutschland», 1939—1946 (FIAT-Review), Bd. 25, Anorg. Chemie, Teil III, 141.

ГЕКСАГИДРОКСОСТАННАТ (IV) НАТРИЯ

$Na_2[Sn(OH)_6]$

$$\underset{186,74}{Sn(OH)_4} + \underset{80,02}{2NaOH} = \underset{266,75}{Na_2[Sn(OH)_6]}$$

Раствор $SnCl_4$ в сильно разбавленной соляной кислоте нейтрализуют по метилоранжу едким натром, не содержащим карбонатов. Отфильтрованную и промытую водой $SnO_2 \cdot aq$ по порциям вносят в избыток концентрированного горячего раствора едкого натра, нагретого приблизительно до 100°, в котором она скоро растворяется с образованием прозрачного раствора. Через некоторое время выделяется кристаллический гексагидроксостаннат. Кристаллическую кашеобразную массу отфильтровывают без доступа двуокиси углерода, промывают 30%-ным раствором NaOH, а затем несколько раз спиртом и эфиром.

Свойства. Бесцветный кристаллический порошок (тонкие шестигранные листочки). В воде очень легко растворим; при повышении температуры растворимость сильно понижается (см. работу Рейфа и Туссэна). Всегда содержит незначительное количество адсорбированного NaOH. Очень чувствителен к действию двуокиси углерода.

Литература. Zocher H., Z. anorg. Chem., **112**, 1 (1920); Reiff R., Toussaint S. M., ibid., **241**, 372 (1939).

ГЕКСАГИДРОКСОПЛЮМБАТ (IV) НАТРИЯ

$Na_2[Pb(OH)_6]$

1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ

$$\underset{281,24}{Na[Pb(OH)_3]} + \underset{40,01}{NaOH} + 2OH^- - 2\ominus = \underset{355,26}{Na_2[Pb(OH)_6]}$$

18,5 *г* желтой PbO («для анализа») растворяют в 300 *мл* кипящего 13 н. раствора NaOH. Фильтруют через стеклянный фильтр 17 G4 и охлаждают в атмосфере двуокиси углерода. Такой раствор гидроксоплюмбата (II) неустойчив по отношению к PbO и при продолжительном стоянии постепенно выделяет кристаллическую окись свинца. Поэтому этот раствор следует лучше всего тотчас же после охлаждения до комнатной температуры подвергать электролизу; в случае необходимости от него отделяют выделившуюся PbO методом декантации.

В качестве сосуда для проведения электролиза можно воспользоваться прямоугольной стеклянной ванной емкостью 300 *мл*, герметически покрытой непроницаемой для воздуха резиновой пластинкой. Через соответствующие отверстия в ванну пропускают трубку, подводящую газ, термометр, мешалку, изолированную от воздуха, впаянный в стеклянную трубку провод для анода и глиняную диафрагму, служащую катодным пространством; места вводов трубок, мешалки и т. п. герметически защищены от попадания воздуха в ванну. Для электролиза пользуются электродами из блестящей платины (5×5 *см*), электролиз проводят при обычной температуре и плотности тока 0,02—0,03 $a/1$ *см*^{2}.

Находящийся в анодном пространстве сильно щелочной раствор гидроксоплюмбата (II) подвергают при этом энергичному перемешиванию; катодное пространство содержит концентрированный раствор NaOH. Плюмбат (IV) выделяется в виде дождя белых кристаллов.

Кристаллам дают осесть, удаляют сифоном прозрачную жидкость над кристаллами, на кристаллическую кашицеобразную массу наливают слой абсолютного спирта, смывают кристаллы и жидкость в небольшой сосуд и несколь-

ко раз перемешивают их с абсолютным спиртом до прекращения щелочной реакции спирта. При высушивании в вакуум-эксикаторе белые кристаллы часто приобретают слабожелтый оттенок.

II. ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ

$$\underset{443,37}{Pb(CH_3CO_2)_4} + \underset{240,06}{6NaOH} = \underset{355,26}{Na_2[Pb(OH)_6]} + \underset{328,16}{4CH_3CO_2Na}$$

В литровую круглодонную стеклянную колбу наливают 200 *мл* 30%-ного раствора NaOH, не содержащего карбоната. Колбу закрывают резиновой пробкой, через которую проходит герметически введенная мешалка, капельная воронка и трубка Пелиго, наполненная 30%-ным раствором KOH. Для того чтобы при перемешивании конец капельной воронки был защищен от брызг щелочи, его вставляют в короткую стеклянную трубку диаметром 15 *мм*. При энергичном перемешивании медленно приливают по каплям, в случае необходимости, отфильтрованный, обычно окрашенный в желтоватый цвет раствор 50 *г* $Pb(CH_3CO_2)_4$ в 200 *мл* хлороформа, к которому добавлен 1 *мл* ледяной уксусной кислоты. Хлороформ предварительно высушивают над K_2CO_3. На том месте, на которое падают капли, образуется быстро растворяющаяся затем PbO_2 коричневого цвета. Через короткое время начинается выделение $Na_2[Pb(OH)_6]$. После добавления всего раствора $Pb(CH_3COO)_4$ в хлороформе перемешивание продолжают еще до тех пор, пока кристаллическая суспензия не станет чисто белой. После этого кристаллам дают осесть в течение нескольких часов, отфильтровывают и промывают их два раза 30%-ным раствором NaOH, затем не менее пяти раз 1%-ным раствором щелочи в метаноле, без доступа влаги и двуокиси углерода из воздуха. Препарат высушивают на глине в эвакуированном эксикаторе над силикагелем. При быстрой работе таким путем получают чисто белый препарат. Выход 33 *г*.

В случае если соль окрасится в желтоватый цвет, ее можно очистить, как указано выше. В 500 *мл* 15%-ного раствора NaOH, нагретого до 75°, вносят при перемешивании небольшими порциями ранее полученную еще влажную соль; при этом каждая порция должна быть растворена прежде, чем будет добавлена следующая порция. Смесь отфильтровывают от незначительного остатка, добавляют в еще горячий фильтрат 150 *г* NaOH и энергично встряхивают до тех пор, пока вся смесь не перейдет в раствор. После охлаждения отфильтровывают выделяющийся всегда чисто белый кристаллический порошок, промывают и высушивают его, как было указано выше. Выход 26 *г*.

Свойства. Бесцветный кристаллический порошок (гексагональные многогранники); еще устойчив в 22%-ном растворе NaOH при 18°; очень чувствителен к действию влаги; при поглощении воды окрашивается. Препарат содержит всегда небольшой избыток NaOH.

Литература. I. Grube G., Z. Electrochem., **28**, 273 (1922); Simon A., Z. anorg. Chem. **177**, 109 (1929).

II. Собственные еще не опубликованные опыты автора раздела.

ГЕКСАГИДРОКСОАНТИМОНАТ (V) КАЛИЯ, ГЕКСАГИДРОКСОАНТИМОНАТ (V) НАТРИЯ

$K[Sb(OH)_6]$, $Na[Sb(OH)_6]$

$$\underset{291,52}{Sb_2O_3} + \underset{112,22}{2KOH} + \underset{68,04}{2H_2O_2} + 3H_2O = \underset{525,84}{2K[Sb(OH)_6]}$$

$$\underset{262,92}{K[Sb(OH)_6]} + \underset{58,46}{NaCl} = \underset{246,82}{Na[Sb(OH)_6]} + \underset{74,56}{KCl}$$

31 *г* Sb_2O_3 и 23 *г* KOH обливают приблизительно 10 *мл* воды; после растворения KOH к раствору добавляют при температуре 60° в течение 30—40 мин. смесь 200 *мл* воды с 20 *мл* пергидроля. Смесь нагревают в течение некоторого времени на водяной бане и отфильтровывают раствор в предварительно нагретый сосуд. Из прозрачного фильтрата осаждают путем прибавления 200 *мл* метанола антимонат калия в форме небольших шариков, которые медленно стекаются, образуя сиропообразную массу. Через 12 час. маточный раствор сливают, а осадок несколько раз промывают по методу декантации 50 *мл* 50%-ного метанола. Густую, частично уже покрывшуюся твердой коркой массу высушивают в реакционном сосуде на водяной бане, после чего масса может быть легко измельчена. Выход около 75%. Непрозрачная, хрупкая стекловидная масса.

$Na[Sb(OH)_6]$ получают путем осаждения из раствора натриевой соли раствором этого антимоната калия.

Натриевую соль можно также получать непосредственно из раствора антимоната калия. Нагретую в течение некоторого времени на водяной бане смесь вливают в 2 *л* воды. Образовавшемуся осадку дают осесть на дно и отфильтровывают его через иенский фильтр марки 17 G4. К прозрачному, нагретому до кипения фильтрату прибавляют горячий раствор 14 *г* NaCl («для

анализа») в 200 *мл* воды. Смеси дают постоять приблизительно 12 час. и декантируют жидкость; кристаллы, приставшие к боковым стенкам, легко счищаются со стенок сосуда, их отфильтровывают и промывают обильным количеством воды. Выход 45 *г*.

Свойства. Натриевая соль; микрокристаллический порошок (часто состоящий из похожих на октаэдры бипирамид), может быть перекристаллизован из кипящей воды (лучше всего—содержащей небольшое количество щелочи); растворимость при 20° $2{,}52\cdot10^{-3}$—$2{,}55\cdot10^{-3}$ моля на 1 *л*; кристаллизуется в тетрагональной системе по типу C_{4h}^{1}—$P4_2/n$. Определение ионного веса антимоната калия в щелочном растворе, проведенное методом диализа, подтверждает формулу аниона $[Sb(OH)_6]^-$ [H. Brinzinger, Z. anorg. Chem., **256**, 98 (1948)].

Литература. J a n d e r G., B r ü l l W., Z. anorg. Chem., **158**, 321 (1926).

БРОМОГИДРОКСОКУПРАТ (II) НАТРИЯ

$Na_5[CuBr(OH)_6]\cdot7H_2O$

$$CuBr_2 + 6NaOH = Na_5[CuBr(OH)_6] + NaBr$$
$$(\cdot7H_2O)$$
$$223{,}37 \quad 240{,}06 \quad 360{,}5 \quad 102{,}92$$

К 100 *мл* 50%-ного раствора NaOH приливают при комнатной температуре небольшими порциями при встряхивании раствор 10 *г* $CuBr_2$ в 25 *мл* воды. Для полного растворения $Cu(OH)_2$ смесь нагревают приблизительно до 70° на водяной бане в стеклянной конической колбе, закрытой трубкой Пелиго, после чего отфильтровывают от небольшого количества CuO. Из темносинего фильтрата, охлажденного до комнатной температуры, очень быстро выделяется соль; после фильтрования для удаления маточного раствора ее высушивают на глине в вакуум-эксикаторе. Выход 18 *г*.

Свойства. Синий кристаллический порошок (заостренные с обоих концов призмы). При взаимодействии с водой тотчас же разлагается. Содержит в виде примесей 0,1—0,2 моля NaOH на 1 моль купрата и очень незначительное количество NaBr.

Литература. S c h o l d e r R., Z. anorg. Chem., **220**, 209 (1934).

ХЛОРОГИДРОКСОПЛЮМБАТ (II) НАТРИЯ

$Na_2[Pb(OH)_4]\cdot Na_2[PbCl(OH)_3]$

$$PbO + PbCl_2 + 5NaOH + H_2O =$$
$$223{,}21 \quad 278{,}12 \quad 200{,}05 \quad 18{,}02$$
$$= Na_2[Pb(OH)_4]\cdot Na_2[PbCl(OH)_3] + NaCl$$
$$660{,}93 \quad 58{,}46$$

В не содержащем карбоната растворе 170 *г* NaOH в 150 *мл* воды растворяют при кипячении в течение ½ часа с обратным холодильником 22 *г* PbO и 9 *г* $PbCl_2$. Из отфильтрованного и быстро охлажденного до комнатной температуры раствора выделяется в значительном количестве соль. Ее высушивают в тонком слое на глине в эвакуированном эксикаторе над Na_2O. Выход 17 *г*.

Свойства. Микрокристаллический порошок с шелковистым блеском (тонкие шестиугольные листочки). На воздухе в течение нескольких минут окрашивается в красный цвет вследствие образования PbO.

Литература. S c h o l d e r R., P ä t s c h R., Z. anorg. Chem., **217**, 214 (1934).

ОКСОГИДРОКСОСТАННАТ (II) БАРИЯ

$Ba[Sn_2O(OH)_4]$

$$2Na[Sn(OH)_3] + Ba(OH)_2 =$$
$$385{,}46 \quad 171{,}38$$
$$= Ba[Sn_2O(OH)_4] + 2NaOH + H_2O$$
$$458{,}80 \quad 80{,}02 \quad 18{,}02$$

Всю $Sn(OH)_2$, полученную в виде пасты из 25 *г* $SnCl_2\cdot2H_2O$ (получение аналогично получению $Na[Sn(OH)_3]$, описанному на стр. 767), вносят в раствор щелочи, состоящий из 60 *г* NaOH и 50 *мл* воды и нагретый до 50°. Смесь охлаждают до 30°, добавляют к ней горячий раствор 1 *г* $Ba(OH)_2\cdot8H_2O$ в 2 *мл* воды, дают постоять при этой температуре без доступа воздуха в течение 1 часа, отфильтровывают от темного осадка SnO и от выделившегося карбоната. Из прозрачного фильтрата, нагретого до 65°, после добавления горячего раствора 9 *г* $Ba(OH)_2\cdot8H_2O$ в 20 *мл* воды (95°) в течение нескольких минут выделяется желтый с зеленым отливом оксогидроксостаннат бария. Осадок промывают по методу декантации, отфильтровывают и обливают 50%-ным раствором NaOH. После этого соль промывают 50 *мл* 2%-ного раствора $Ba(OH)_2\cdot8H_2O$ в метаноле, затем чистым метанолом, охлажденным до 0°, и высушивают на глине над силикагелем. Выход 5 *г*.

Свойства. Желтоватый микрокристаллический порошок (скошенные на концах пластинки). При взаимодействии с водой разлагается. В виде примеси содержит незначительное количество $BaCO_3$.

Литература. S c h o l d e r R., P ä t s c h R., Z. anorg. Chem., **216**, 176 (1933); еще не опубликованные опыты Р. Шольдера и К. Краусса.

РАЗДЕЛ 3

ИЗО- И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

Б. ГРЮТТНЕР и Г. ЯНДЕР

ВВЕДЕНИЕ

ИЗОПОЛИКИСЛОТЫ

Эти соединения представляют собой производные более слабых из содержащих кислород металлических кислот, как например вольфрамовой, молибденовой или ванадиевой кислот. Характерным признаком этих металлических кислот является то обстоятельство, что их соли в водном растворе, в особенности в присутствии водородных ионов, подвергаются в большей или меньшей степени гидролизу. Продукты этого гидролиза, вступая затем во временную реакцию вторичного характера, образуют более высоко агрегированные ионы—так называемые изополианионы, например:

$$6(WO_4 \cdot aq)^{2-} + 6H^+ \rightleftarrows 6(HWO_4 \cdot aq)^-$$

$$6(HWO_4 \cdot aq)^- + H^+ \rightleftarrows (HW_6O_{21} \cdot aq)^{5-} + 3H_2O$$

В зависимости от концентрации водородных ионов каждый раз в растворе преобладают изополианионы определенной степени конденсации и специфических химических свойств. Кристаллизованные соли этих изополианионов могут быть получены при соблюдении определенных условий. Почти все соли поликислот в твердом состоянии содержат кристаллизационную воду. В соответствии с условиями их образования почти все изополисоединения очень чувствительны к действию гидроксильных ионов, под влиянием которых большинство из них может быстро разложиться до мономолекулярных соединений. Свободные кислоты не могут быть изолированы, так как в присутствии избытка водородных ионов непрерывно наступает агрегация вплоть до выпадения высокомолекулярных нерастворимых гидратированных окислов. Исключением является так называемая «метавольфрамовая кислота» (додекавольфрамовая кислота), которая по всем своим химическим и кристаллографическим признакам принадлежит к числу гетерополисоединений и будет рассмотрена ниже вместе с последними.

ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

В качестве компонентов гетерополисоединений наряду со слабыми кислородсодержащими металлическими кислотами, такими, как вольфрамовая, молибденовая, ванадиевая кислоты, могут функционировать также и кислоты средней силы или даже слабые неметаллические кислоты, например борная, кремниевая, фосфорная, мышьяковая, теллуровая и др. При этом обращает на себя внимание тот факт, что в устойчивых гетерополисоединениях неметаллическая и металлическая кислоты содержатся особенно часто в соотношении 1: 12, соответственно 1 : 6 и 1 : 9. Ввиду того что гетерополисоединения образуются также лишь из растворов, содержащих менее значительную или более значительную концентрацию водородных ионов, принято считать, что изополианионы функционируют в качестве структурных элементов гетерополианионов [1].

Все соединения этого класса в соответствии с их образованием являются весьма неустойчивыми в присутствии гидроксильных ионов, под влиянием которых они разлагаются с образованием обычных металлических и неметаллических кислот. Относительно механизма осторожного разложения сильно комплексных гетерополианионов при действии реактивов, содержащих незначительную концентрацию гидроксильных ионов (например, K_2CO_3), и возможности при этом изолировать некоторые промежуточные продукты пока еще более подробных сведений не имеется. По отношению к водородным ионам гетерополикислоты отличаются до известной степени несколько большей устойчивостью, так что частично удается изолировать свободные кислоты. Дальнейшими характерными особенностями многочисленных гетерополисоединений является их хорошая способность к кристаллизации и относительно высокое содержание в них в твердом состоянии молекул воды на каждый моль. Такие гетерополикислоты, которые бы совсем не содержали в анионном комплексе воды, неизвестны. Дальнейшая особенность этого класса соединений состоит в том, что многочисленные свободные кислоты, равно как и соли этих кислот, могут кристаллизоваться совместно, образуя изоморфные смеси [2]. Свободные кислоты обнаруживают довольно высокую основность и лишь в исключительных случаях образуют нейтральные соли; вообще же они могут быть выделены лишь в виде кислых солей. С эфиром, а также в парообразном состоянии свободные кислоты обладают способностью образовывать маслянистые продукты присоединения высокого удельного веса, которые смешиваются с водой и с избытком эфира лишь в ограниченной степени и легко могут снова быть подвергнуты разложению [3]. Эту способность часто используют для препаративного получения кристаллических кислот (см. ниже).

Вообще гетерополисоединения вольфрамовой кислоты отличаются большей комплексной прочностью и сопротивляемостью по отношению к гидролитическим агентам, чем гетерополисоединения молибденовой и, тем более, ванадиевой кислоты. Подобным же образом изменяется устойчивость в пределах одного и того же класса при изменениях неметаллических кислот, а именно в том смысле, что соединения с фосфорной и с кре-

мниевой кислотами проявляют большую устойчивость, чем соединения с мышьяковой кислотой.

Литература. I. Jander G., Jahr K. F., Koll. Beih., **41**, 297 (1935). 2. Rosenheim A., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **77**, 239 (1912); **101**, 235 (1917); Copaux H., Ann. chim. phys. (8), **17**, 207 (1909); Abegg R., Handbuch d. anorg. Chem., Bd. IV, Abt. 1, 2. Hälfte, S. 993. 3. Drechsel E., Ber. dtsch. chem. Ges., 20, 1452 (1887); Rosenheim A., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **101**, 224, 250 (1917).

ОБЩИЕ МЕТОДЫ

СВОБОДНЫЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ ПО ДРЕКСЕЛЮ [1]

Как можно более концентрированный, в некоторых случаях сиропообразный раствор натриевой соли какой-нибудь гетерополикислоты покрывают в делительной воронке слоем эфира (приблизительно на $^1/_3$ по объему) и сильно встряхивают, чтобы раствор кислоты насытился эфиром. Затем добавляют небольшими порциями концентрированную 37%-ную охлажденную льдом соляную кислоту, не содержащую железа, и каждый раз сильно встряхивают смесь в делительной воронке. При этом жидкость не должна нагреваться, в противном случае делительную воронку охлаждают снаружи водой. Выделившаяся в свободном виде кислота образует с эфиром тотчас же продукт присоединения, который погружается в виде тяжелых маслянистых капель на дно, образуя третий слой, сливаемый после его просветления в колбочку.

Когда на плоскости соприкосновения эфира с раствором уже не будут при новом добавлении соляной кислоты образовываться маслянистые капли, реакцию можно считать законченной. Масло обрабатывают приблизительно равным объемом воды, а эфир испаряют путем просасывания тока чистого сухого воздуха. Оставшийся прозрачный водный раствор кислоты ставят в вакуум-эксикатор над концентрированной H_2SO_4 до начала кристаллизации, затем над твердым KOH для поглощения еще оставшейся в смеси соляной кислоты. Только 12-вольфрамато-1-борной кислоте дают кристаллизоваться в эксикаторе над P_2O_5, чтобы предотвратить разложение гетерополикислоты в результате испарения борной кислоты. При экстрагировании лучше всего применять соляную кислоту, так как продукт присоединения эфира всегда поглощает кислоту, а соляная кислота поддается обратному удалению лучше, чем серная или азотная кислота.

ГЕТЕРОПОЛИСОЛИ [2]

В тех случаях, когда соли не могут быть синтезированы из их отдельных составных частей или не могут быть выделены в чистом состоянии, их можно легко получить из умеренно концентрированных растворов их кислот путем пересыщения хлоридами металлов или, с еще лучшим выходом и в более чистом виде, путем добавления вычисленного количества карбоната металла. При добавлении карбоната следует проводить реакцию осторожно, так как избыток его уже может вызвать разложение гетерополиона.

Литература. Drechsel E., Ber. dtsch. chem. Ges., 20, 1452 (1887); Rosenheim A., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **101**, 224 (1917). 2. Rosenheim A., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **101**, 224 (1917); Copaux H., Ann. chim. phys., (8) **17**, 217 (1909).

ИЗОПОЛИВАНАДАТЫ

I. НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $2Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot aq$

$$\underset{367,88}{2Na_3VO_4(\cdot aq)} + \underset{200,94}{2HClO_4} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{305,88*}{2Na_2O \cdot V_2O_5(\cdot aq)} + \underset{244,92}{2NaClO_4}$$

100 *мл* 1,1 *M* раствора Na_3VO_4 (полученного путем растворения V_2O_5 в вычисленном количестве едкого натра, не содержащего карбоната, таким образом, чтобы на 1 моль ванадия приходилось 3 моля натрия, соответственно 100,0 *г* V_2O_5 и 132,0 *г* NaOH на 1 *л*) подкисляют по каплям при сильном механическом встряхивании 24,9 *мл* 4,44 н. раствора $HClO_4$. Для скорейшего установления равновесия раствор нагревают в течение короткого времени на водяной бане; при этом жидкость, окрашенная в оранжевый цвет, обесцвечивается. Затем раствор концентрируют в вакууме при 25—30°. Выпавшие кристаллы отсасывают и промывают небольшим количеством воды.

Свойства. Бесцветные кристаллы, растворимые в воде. Содержание воды соответствует $15H_2O$. Соединение известно также под названием пированадата натрия. В соответствии с молекулярным весом оно может быть названо солью диванадиевой кислоты $H_4(V_2O_7 \cdot aq)$.

Литература. Jander G., Jahr K. F., Z. anorg. Chem., **211**, 53 (1933); Jander G., Jahr K. F., Koll. Beih., **41**, 35 (1935).

II. НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot aq$

$$\underset{367,88}{2Na_3VO_4(\cdot aq)} + \underset{401,88}{4HClO_4} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{243,89}{Na_2O \cdot V_2O_5(\cdot aq)} + \underset{489,84}{4NaClO_4}$$

100 *мл* 0,812 *M* раствора Na_3VO_4 (о получении этой соли см. при описании метода I; здесь—

* Молекулярные веса здесь, как и во всех последующих препаратах, приведены для безводных соединений.

73,9 *г* V_2O_5 и 97,5 *г* NaOH на 1 *л*) обрабатывают по каплям при помешивании 57,5 *мл* 2,54 н. раствора $HClO_4$ и в течение непродолжительного времени нагревают на водяной бане до тех пор, пока раствор не сделается бесцветным. После этого раствор упаривают в вакууме при 25—30°. После отсасывания кристаллы промывают небольшим количеством воды.

Свойства. Бесцветные, растворимые в воде кристаллы. Содержание воды соответствует $3H_2O$. Эту соль часто называют метаванадатом натрия.

В соответствии с молекулярным весом эту соль можно рассматривать в качестве соли тетраванадиевой кислоты $H_6(V_4O_{13}\cdot aq)$. Многие авторы считают ее также производным триванадиевой кислоты $H_3(V_3O_9\cdot aq)$.

Литература. J a n d e r G., J a h r K. F., Z. anorg. Chem., 211, 53 (1933); J a n d e r G., J a h r K. F., Koll. Beih., 41, 35 (1935).

III. НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $3Na_2O\cdot 5V_2O_5\cdot aq$

$$\underset{1839,40}{10Na_3VO_4(\cdot aq)} + \underset{2411,28}{24HClO_4} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{1095,47}{3Na_2O\cdot 5V_2O_5(\cdot aq)} + \underset{2939,04}{24NaClO_4}$$

150 *мл* 0,812 *М* раствора Na_3VO_4 (о получении см. п. 2) по каплям и при помешивании обрабатывают 381 *мл* 0,8 *М* раствора $HClO_4$ и оставляют смесь стоять в течение около 14 суток в закрытой склянке. Раствор окрашивается сначала в темнокрасный цвет, а затем с течением времени приобретает более светлый оранжево-красный цвет, который и сохраняет. Раствор упаривают в вакууме при 25—30°. Выделяющиеся кристаллы промывают небольшим количеством воды.

Свойства. Небольшие шестигранные оранжево-красные пластинки с заостренными ребрами или тонкие ромбоэдры. При растирании кристаллы образуют порошок, окрашенный в светложелтый цвет. Соль растворима в воде. Содержание воды соответствует $22H_2O$.

В соответствии с молекулярным весом эту соль можно рассматривать в качестве соли пентаванадиевой кислоты $H_7(V_5O_{16}\cdot aq)$ [G. Jander, K. F. Jahr, Kolloid-Beih., 41, 35 (1935)]; многие авторы считают эту соль смешанным продуктом, состоящим из различных солей гексаванадиевой кислоты с различным содержанием оснований $H_4(V_6O_{17}\cdot aq)$ [см. P. Souchay, G. Carpeni, Bull. soc. chim. France, [5] 13, 160 (1946); A. Rosenheim, Z. anorg. Chem, 96, 139 (1916)].

Литература. J a n d e r G., J a h r K. F., Z. anorg. Chem., 211, 53 (1933).

IV. КАЛИЕВАЯ СОЛЬ $K_2O\cdot 3V_2O_5$

Эту соль можно получить из раствора продажного метаванадата калия ($1{,}04K_2O\cdot 1V_2O_5\cdot 0{,}78H_2O$) при добавлении 1,4 моля уксусной кислоты на 1 моль метаванадата калия.

7 *г* продажного метаванадата калия растворяют в 25 *мл* воды в стеклянном стакане, находящемся в большой нагретой до 75° водяной бане. К горячему раствору, имеющему по содержанию ванадия приблизительно 2 *М* концентрацию, добавляют из бюретки 70 *мл* 1 *М* уксусной кислоты. При этом кончик бюретки погружают в раствор ванадата, сильно перемешиваемого пропеллерной мешалкой. Уксусную кислоту приливают со скоростью 1 *мл* в минуту. Красный раствор оставляют в нагревательной бане до тех пор, пока на протяжении 15 час. он не охладится до комнатной температуры. Прозрачный раствор доводят при 0° до кристаллизации. Полученные путем отсасывания кристаллы промывают небольшим количеством охлажденной льдом воды, затем ацетоном.

Эту соль по ее химическим свойствам и молекулярному весу можно считать также солью пентаванадиевой кислоты $H_5(V_5O_{15}\cdot aq)$; считается, что часть ванадия связана катионно и что соль соответствует следующей формуле: $K_2(VO)[V_5O_{15}]$ [K. F. Jahr, G. Jander, Z. anorg. Chem., 220, 201(1934)].

Свойства. Мол. вес 545,7. Оранжево-красные ромбические кристаллы или шестиугольные пластинки, иногда более крупные бипирамиды. Повидимому, кристаллы не содержат воды.

Литература. J a h r K. F., J a n d e r G., Z. anorg. Chem., 220, 204 (1934).

ИЗОПОЛИТАНТАЛАТЫ

$7K_2O\cdot 5Ta_2O_5\cdot aq$

Ta_2O_5 сплавляют с большим избытком твердого КОН и после этого сплав растворяют в воде. В присутствии избытка КОН образуется искомый танталат.

12 *г* чистого КОН расплавляют в серебряном тигле на маленьком пламени до образования прозрачной жидкости и к ней по частям медленно добавляют 4 *г* Ta_2O_5 так, чтобы молярное соотношение Ta_2O_5 : КОН было равно 1 : 24. Расплав остается прозрачным, однако темнеет. В конце добавления Ta_2O_5 иногда появляются небольшие осколки кристаллов. После охлаждения сплав обрабатывают 50—75 *мл* воды и дают в покрытом узком толстостенном цилиндре приблизительно в течение 12—24 час. осесть шламу серебра. Прозрачную жидкость, находящуюся над этим шламом, упаривают либо в вакуум-эксикаторе над P_2O_5, либо путем кипячения. При стоянии образуются кристаллы длиной до 1 *см*, которые центрифугируют и несколько раз промывают разбавленным, а под конец абсолютным спиртом. Во время получения этого препарата следует работать по возможности без доступа двуокиси углерода.

Относительно других танталатов и ниобиатов см. раздел «Ванадий, ниобий, тантал», стр. 608.

Свойства. Мол. вес 2868,1. Шестиугольные призматические столбики со скошенными ребрами. Соль растворима в воде. Содержание в ней воды соответствует $24H_2O$. Водный раствор имеет щелочную реакцию. При слишком сильном упаривании часто образуются и другие гидраты.

Соединения этого класса следует рассматривать как соли пентатанталовой кислоты $H_7(Ta_5O_{16}\cdot aq)$ [G. Jander, H. Schulz, Koll.-Z. Erg.-Bd., 36, 109 (1925)]. Некоторые авторы получили также продукты, которые можно рассматривать в качестве солей гексатанталовой кислоты $H_8(Ta_6O_{19}\cdot aq)$ [F. Windmaisser, Z. anorg. Chem., 248, 283 (1941)].

Литература. Jander G., Schulz H., Z. anorg. Chem., **144**, 233 (1925).

ИЗОПОЛИХРОМАТЫ

ТРИХРОМАТ $K_2O\cdot 3CrO_3$

Эта соль образуется из $K_2Cr_2O_7$ и CrO_3 в присутствии избытка CrO_3 в водном растворе при осторожном не слишком сильном упаривании жидкости.

При 60° получают раствор из 11,0 *г* $K_2Cr_2O_7$ и 17,4 *г* CrO_3 в 22,0 *мл* воды (молярное соотношение $K_2O : CrO_3 = 1 : 6{,}66$). Этот раствор при 60° является как раз насыщенным. В результате выпаривания при 60° выделяются интенсивные красные кристаллы. Жидкость выпаривают приблизительно на 13 *мл* и после этого быстро декантируют еще в теплом состоянии. Кристаллы высушивают, отжимая их на листах фильтровальной бумаги. Выход около 7,8 *г*.

Свойства. Мол. вес 394,2. Толстые темнокрасные кристаллизующиеся без воды призмы, которые в воде растворяются лишь с разложением. В растворах эта соль устойчива лишь в присутствии избытка CrO_3 или концентрированной азотной кислоты.

ТЕТРАХРОМАТ КАЛИЯ $K_2O\cdot 4CrO_3$

Эту соль получают из $K_2Cr_2O_7$ в присутствии значительного избытка CrO_3 из водного раствора. Воду не следует упаривать из раствора слишком сильно.

При 60° приготовляют насыщенный раствор из 15,67 *г* $K_2Cr_2O_7$ и 43,43 *г* CrO_3 в 40,9 *мл* воды (молекулярное соотношение $K_2O : CrO_3 = 1 : 10{,}15$) и выпаривают эту жидкость при 60° приблизительно на 10 *мл*. Выпадающие кристаллы декантируют и высушивают, как было описано для трихромата. Выход около 13 *г*.

Свойства. Мол. вес 494,2. Буро-красные кристаллизующиеся без воды таблички. Растворяются в воде лишь с разложением. В растворах устойчивы только в присутствии избытка CrO_3 или концентрированной азотной кислоты.

Литература. Jäger E., Krüss G., Ber. dtsch. chem. Ges., 22, 2040 (1889); Schreinemakers F. A. H., Z. phys. Chem., 55, 71 (1906); подтверждено собственными опытами автора раздела.

ИЗОПОЛИМОЛИБДАТЫ

Описываемые ниже соединения следует рассматривать в качестве производных гексамолибденовой кислоты $H_6(Mo_6O_{21}\cdot aq)$ [см. G. Jander, K. F. Jahr, Koll.-Beih., 41, 27 (1935)].

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $5Na_2O\cdot 12MoO_3\cdot aq$

$$\underset{1727{,}40}{12MoO_3} + \underset{400{,}10}{10NaOH} \longrightarrow \underset{2127{,}50}{5Na_2O\cdot 12MoO_3(\cdot aq)}$$

2 моля MoO_3 растворяют в горячем водном растворе приблизительно 2 молей NaOH. После упаривания на водяной бане соли дают кристаллизоваться на холоду. Препарат перекристаллизовывают из воды.

Свойства. Крупные блестящие легко выветривающиеся моноклинные призмы. Растворимы в воде. Содержание в них воды соответствует $38H_2O$. Эту соль часто также называют «парамолибдатом натрия». Водный раствор показывает кислую реакцию.

Литература. Rosenheim A., Z. anorg. Chem., **96**, 143 (1916).

СОЛЬ АММОНИЯ $5(NH_4)_2O\cdot 12MoO_3\cdot aq$

Раствору MoO_3 в избытке аммиака дают испариться при средней температуре. При этом испаряется также и избыток аммиака и образуется искомая соль.

Свойства. Мол. вес 1987,8. Крупные, прозрачные шестигранные призмы, умеренно растворимые в воде. Содержание в них воды соответствует $7H_2O$. Этот препарат и является продажным молибдатом аммония. Водный раствор имеет кислую реакцию и при продолжительном кипячении подвергается гидролитическому расщеплению.

Литература. Rosenheim A., Z. anorg. Chem., **96**, 141 (1916).

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $Na_2O\cdot 4MoO_3\cdot aq$

$$\underset{823{,}76}{4Na_2MoO_4(\cdot aq)} + \underset{218{,}82}{6HCl} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \underset{637{,}79}{Na_2O\cdot 4MoO_3(\cdot aq)} + \underset{350{,}76}{6NaCl}$$

9,3 *г* $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$ растворяют приблизительно в 8 *мл* горячей воды и в еще горячем состоянии по каплям обрабатывают из бюретки 11 *мл* 5,5 н. раствора HCl. Образующийся в качестве промежуточного продукта осадок снова растворяют, после чего раствор приобретает желтоватый цвет. Жидкость в закрытой конической колбе ставят в холодное место для кристаллизации. Через 24 часа появляется кри-

сталлическая корка, которая увеличивается в продолжение нескольких суток. Кристаллы отсасывают, три раза промывают холодной водой и высушивают, продувая воздух. Выход 6 *г*.

Свойства. Продолговатые иглы, которые при прикосновении частично распадаются в порошок; в холодной воде они растворимы умеренно, а в горячей—хорошо. Содержание воды соответствует $6H_2O$. Эту соль часто называют метамолибдатом натрия.

Литература. W e m p e G., Z. anorg. Chem., **78**, 302 (1912); подтверждено собственными опытами автора раздела.

ИЗОПОЛИВОЛЬФРАМАТЫ

Описанные здесь соединения являются производными гексавольфрамовой кислоты $H_6(W_6O_{21}\cdot aq)$ [см. G. Jander, K. F. Jahr, Koll.-Beih., **41**, 18 (1935)].

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $5Na_2O\cdot 12WO_3\cdot aq$

$$\underset{3526,92}{12Na_2WO_4(\cdot aq)} + \underset{510,58}{14HCl} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{3092,09}{5Na_2O\cdot 12WO_3(\cdot aq)} + \underset{818,44}{14NaCl}$$

Водный раствор $Na_2WO_4\cdot 2H_2O$ подкисляют соляной кислотой до нейтральной на лакмус реакции (приблизительно 1,2 моля HCl на 1 моль Na_2WO_4). Раствору дают испаряться при комнатной температуре; соль перекристаллизовывают из воды.

Свойства. Крупные прозрачные или молочно-белые триклинные кристаллы. Содержание в них воды соответствует $28H_2O$. Хорошо растворимы в воде. При более высокой температуре могут существовать и другие гидраты. Эту соль часто называют также паравольфраматом натрия. Раствор соли после кипячения обладает слабокислой реакцией; частично происходит реакция диспропорционирования с образованием мета- и моновольфрамата. При старении раствора образуется такая же смесь в результате медленно протекающих реакций.

Литература. R o s e n h e i m A., Z. anorg. Chem., **96**, 160 (1916); S c h e i b l e r C., J. prakt. Chem., **83**, 284 (1861).

АММОНИЙНАЯ СОЛЬ $5(NH_4)_2O\cdot 12WO_3\cdot aq$

Гидрат вольфрамовой кислоты растворяют в избытке аммиака и упаривают раствор на водяной бане или при комнатной температуре, причем избыток аммиака улетучивается.

Свойства. Мол. вес 3043,44. Микроскопические прямоугольные таблички, если они получены при упаривании, проведенном при сравнительно высокой температуре. Содержание в них воды соответствует $7H_2O$. При комнатной температуре и ниже существует еще и другой гидрат. Соль сравнительно мало растворима в воде. Эта соль, также называемая паравольфраматом аммония, гидролитически расщепляется с выделением аммиака.

Литература. R o s e n h e i m A., Z. anorg. Chem., **96**, 158 (1916).

ЦИНКОВАЯ СОЛЬ $5ZnO\cdot 12WO_3\cdot aq$

$$\underset{3092,0}{5Na_2O\cdot 12WO_3(\cdot aq)} + \underset{807,25}{5ZnSO_4} =$$

$$= \underset{3189,94}{5ZnO\cdot 12WO_3(\cdot aq)} + \underset{710,30}{5Na_2SO_4}$$

Раствор 20 *г* натриевой соли $5Na_2O\cdot 12WO_3\cdot aq$ обрабатывают раствором 6 *г* сульфата цинка. Образующийся сначала осадок снова переходит в раствор и после кратковременного стояния выкристаллизовывается цинковая соль.

Свойства. Белые иглы; трудно растворимы в воде. Эту соль также называют паравольфраматом цинка. Содержание воды в ней соответствует $35H_2O$.

Литература. R o s e n h e i m A., Z. anorg. Chem., **96**, 162 (1916).

24-ВОЛЬФРАМАТО-2-БОРАТЫ (12-ВОЛЬФРАМАТО-1-БОРАТЫ)

По их строению и молекулярному весу все 24-вольфрамато-2-бораты целесообразнее считать солями 12-вольфрамато-1-борной кислоты. $H_5[BO_4(W_3O_9)_4\cdot aq]$ [R. Signer, H. Gross, Helv. chim. Acta, **17**, 1076 (1934)].

СВОБОДНАЯ КИСЛОТА $B_2O_3\cdot 24WO_3\cdot aq$

Сначала из $Na_2WO_4\cdot aq$ и H_3BO_3 получают раствор натриевой соли $5Na_2O\cdot B_2O_3\cdot 24WO_3\cdot aq$. При этом применяют значительный избыток борной кислоты, который связывает щелочную функцию соли Na_2WO_4 и обеспечивает кислую реакцию раствора. Из раствора натриевой соли кислота может быть выделена путем прибавления эфира и серной кислоты по Дрекселю (см. стр. 774).

100 *г* $Na_2WO_4\cdot 2H_2O$ и 150 *г* H_3BO_3 растворяют в 400—500 *мл* кипящей воды и раствор кипятят до тех пор, пока из пробы его при добавлении разбавленной соляной кислоты не прекратится выделение осадка вольфрамовой кислоты. Охладившийся раствор отсасывают от кристаллической массы, состоящей из борной кислоты и полибората натрия, снова обрабатывают 70 *г* H_3BO_3 и концентрируют на голом пламени; выделившуюся при охлаждении кристаллическую массу снова отсасывают и промывают приблизительно 33%-ной серной кислотой. Маточный раствор, содержащий натриевую соль $5Na_2O\cdot B_2O_3\cdot 24WO_3\cdot aq$, встряхивают, по Дрекселю, с двойным или тройным

объемом 33%-ной серной кислоты и эфира. Дальнейшую обработку производят так же, как было указано на стр. 774.

Свойства. Мол. вес 5635,7. При этом синтезе образуются либо

а) прозрачные, как вода, сначала светящиеся октаэдрические кристаллы, приобретающие при хранении жирный блеск и желтоватый оттенок, во всех же прочих отношениях устойчивые в течение продолжительного времени; содержание в них воды соответствует 65 или $66H_2O$; т. пл. 45—51°; в воде они растворимы; либо

б) гексагональные иглы, менее устойчивые и легче становящиеся мутными с одновременным возникновением желтой окраски; содержание в них воды равно $53H_2O$; растворимы в воде, температуру плавления установить не удается, так как при нагревании происходит разложение; эти кристаллы обозначались прежде как соответствующие изоборовольфрамовой кислоте.

Литература. Rosenheim A., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **77**, 244 (1912); **101**, 236 (1917).

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $5Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot aq$

Кристаллическую натриевую соль лучше всего можно получить из свободной кислоты путем прибавления вычисленного количества Na_2CO_3

$$\underset{5635,72}{B_2O_3 \cdot 24WO_3(\cdot aq)} + \underset{530,00}{5Na_2CO_3} \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{5945,68}{5Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 24WO_3(\cdot aq)} + 5CO_2$$

Раствор, содержащий 34,4 *г* свободной 12-вольфрамато-1-борной кислоты (полученный путем растворения около 41,6 *г* водной соли), обрабатывают 3,1 *г* безводного Na_2CO_3 и выпаривают сначала на водяной бане, а затем над концентрированной H_2SO_4 в эксикаторе.

Свойства. Белые, хорошо образованные октаэдры, растворимые в воде. Содержание в них воды соответствует $58H_2O$.

Литература. Rosenheim A., Schwer H., Z. anorg. Chem., **89**, 236 (1914).

12-ВОЛЬФРАМАТО-1-СИЛИКАТЫ

Все соединения этого типа в соответствии с их строением и величиной молекулярного веса следует рассматривать в качестве солей 12-вольфрамато-1-кремниевой кислоты $H_4[SiO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ [R. Signer, H. Gross, Helv. chim. Acta, **17**, 1076 (1934)].

СВОБОДНАЯ КИСЛОТА $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot aq$

$$\underset{3526,92}{12Na_2WO_4(\cdot aq)} + \underset{60,09}{SiO_2} + \underset{729,40}{20HCl} \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{2967,11}{2Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3(\cdot aq)} + \underset{1169,20}{20NaCl}$$

Из раствора натриевой соли $2Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot aq$ выделяют, по Дрекселю, путем встряхивания с эфиром и концентрированной соляной кислотой свободную кислоту.

50 *г* $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют на холоду в 400 *мл* воды. К раствору добавляют по каплям около 27 *мл* приблизительно 6 н. HCl до нейтральной реакции по лакмусу. Образующийся в качестве промежуточного соединения белый осадок снова растворяется при взбалтывании. К этому раствору добавляют избыток свежеосажденного гидрата кремниевой кислоты. Последний получают по следующему методу. Имеющийся в продаже силикат натрия растворяют в возможно меньшем количестве холодной воды и нейтрализуют его по каплям по лакмусу концентрированной соляной кислотой. Через $^1/_4$ часа добавляют небольшой избыток кислоты, декантируют жидкость и промывают осадок 1—2 раза холодной водой, после чего жидкость снова декантируют.

Смесь вольфрамата и кремниевой кислоты кипятят около 2 час. (причем в жидкости поддерживают кислую реакцию путем добавления незначительных количеств соляной кислоты) до тех пор, пока из отфильтрованной пробы при добавлении разбавленной соляной кислоты не перестанет выпадать осадок гидрата вольфрамовой кислоты. После этого жидкость отфильтровывают от нерастворившегося кремнезема и встряхивают раствор с эфиром и концентрированной кислотой. Дальнейшая обработка описана на стр. 774. Если свободная кислота нужна лишь в качестве исходного продукта для получения соли, то маслянистый продукт присоединения можно разложить приблизительно при 40°, эфир отогнать путем продолжительного нагревания и затвердевшую остающуюся массу очистить от избытка соляной кислоты путем просасывания через нее воздуха. Выход по этому методу составляет около 27 *г*. Продукт не может быть признан вполне чистым.

Свойства. Мол. вес 2843,1. Кислота кристаллизуется при комнатной температуре в виде бесцветных блестящих квадратных октаэдров. Содержание в них воды соответствует $32H_2O$. Легко растворима в воде; т. пл. 53°. Существует несколько различных кристаллических гидратов, из которых один называют «изокислотой».

Литература. Rosenheim A., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **101**, 240 (1917); подтверждено собственными опытами автора раздела.

КАЛИЕВАЯ СОЛЬ $2K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot aq$

$$\underset{2843,13}{SiO_2 \cdot 12WO_3(\cdot aq)} + \underset{276,42}{2K_2CO_3} =$$
$$= \underset{3031,53}{2K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3(\cdot aq)} + \underset{88,02}{2CO_2}$$

Водный раствор свободной кислоты (около 1 вес. части кислоты на 3—4 вес. части воды), состав которой заранее определен путем выпаривания и прокаливания некоторой определенной части этого раствора, постепенно обрабатывают при нагревании вычисленным количеством твердого K_2CO_3 (2 моля K_2CO_3 на 1 моль кислоты). Прозрачный раствор, который еще должен показывать кислую реакцию, упаривают на водяной бане приблизительно до ½—¼ первоначального объема. При охлаждении выделяется калиевая соль $2K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot aq$ сначала в виде гексагональных призм и наряду с этим в виде ромбических кристаллов. Соль перекристаллизовывают из горячей воды.

Свойства. Правильно образованные бесцветные гексагональные призмы, которые легко выветриваются на воздухе. Содержание воды соответствует $18H_2O$. Соль хорошо растворима в горячей воде, немного труднее в холодной. Ромбические кристаллы, повидимому, представляют собой соль «изокислоты»; они выветриваются не быстро. Содержание воды соответствует $9H_2O$.

Литература. Rosenheim A., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **101**, 243 (1917); подтверждено собственными опытами автора раздела.

10-ВОЛЬФРАМАТО-1-СИЛИКАТЫ

КАЛИЕВАЯ СОЛЬ $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3 \cdot aq$

Эту соль получают путем осторожного разложения 12-вольфрамато-1-силикатов действием K_2CO_3.

8 *г* калиевой соли $2K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot aq$ растворяют при комнатной температуре в возможно меньшем количестве воды и осторожно обрабатывают без нагревания сравнительно концентрированным раствором K_2CO_3 в воде (2 моля K_2CO_3=276,4 *г* на 1 *моль* $2K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 18H_2O$, соответственно $9H_2O$=3355,8, соответственно 3193,6 *г*). Раствор при этих условиях показывает нейтральную реакцию, и искомая калиевая соль кристаллизуется уже на холоду без всякого упаривания. Ее промывают небольшим количеством холодной воды. Выход 4,5 *г*.

Свойства. Мол. вес 5417,86. Сверкающие кристаллы формы, плохо поддающейся определению. Содержание воды соответствует $23H_2O$.

Литература. Kehrmann F., Z. anorg. Chem., **39**, 103 (1904); подтверждено собственными опытами автора раздела.

24-ВОЛЬФРАМАТО-2-ФОСФАТЫ
(12-ВОЛЬФРАМАТО-1-ФОСФАТЫ)

В соответствии с величиной их молекулярного веса и с их строением эти соединения следует считать производными 12-вольфрамато-1-фосфорной кислоты $H_3[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ [J. F. Keggin, Proc. Roy. Soc., A, **144**, 75 (1934)].

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$

$$\underset{7053,84}{24Na_2WO_4(\cdot aq)} + \underset{283,94}{2Na_2HPO_4} + \underset{1677,62}{46HCl} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{5894,00}{3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3(\cdot aq)} + \underset{2689,16}{46NaCl}$$

Растворы 50 *г* $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и 25 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ в 80 *мл* воды упаривают при температуре около 80° до образования кристаллической корки и затем при помешивании обрабатывают 75 *мл* 24%-ного раствора соляной кислоты (*D* 1,12). Выделяющийся временно осадок снова растворяется с образованием прозрачного раствора. После этого снова продолжают упаривание на водяной бане до начала образования кристаллической корки. Препарат перекристаллизовывают из воды.

Свойства. Крупные бесцветные столбики (иногда слегка окрашенные в зеленоватый цвет). Содержание воды соответствует 30 H_2O. Существует еще и другой гидрат. Соль растворима в воде.

Литература. Rosenheim A., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **101**, 251 (1917); подтверждено собственными опытами автора раздела.

СВОБОДНАЯ КИСЛОТА $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$

Эту кислоту получают, по Дрекселю (см. стр. 774), путем встряхивания раствора натриевой соли $3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ с эфиром и с концентрированной соляной кислотой. При этом выпадают кристаллы, обычно окрашенные в светложелтый или зеленоватый цвет. Однако если натриевая соль, примененная для получения свободной кислоты, была предварительно 1—2 раза подвергнута перекристаллизации, то кислота получается в виде прозрачных бесцветных кристаллов.

Свойства. Мол. вес 5708,04. Окрашенные кристаллы часто распадаются уже через несколько часов с образованием кристаллического порошка. Бесцветные же кристаллы часто устойчивы на протяжении многих месяцев. Кристаллизуется в виде крупных блестящих октаэдров тетрагональной системы, растворимых в воде. Содержание воды соответствует $63H_2O$. Этот гидрат легко переходит в гидрат, содержащий $51H_2O$, кристаллизующийся в виде треугольных кристаллов и начинающий плавиться при 89°. В вакуум-эксикаторе гидрат над H_2SO_4 выделяет свою кристаллизационную воду.

Литература. Rosenheim A., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **101**, 251 (1917).

КАЛИЕВАЯ СОЛЬ $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$;
АММОНИЕВАЯ СОЛЬ $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$

$$\underset{5894,00}{3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3(\cdot aq)} + \underset{447,36}{6KCl}[\underset{321,00}{6NH_4Cl}] \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{5990,63}{3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3(\cdot aq)}[\underset{5864,27}{3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3(\cdot aq)}] + \underset{350,76}{6NaCl}$$

Раствор свободной кислоты $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ или натриевой соли $3\ Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ осаждают хлоридом калия или аммония также в присутствии свободных минеральных кислот в еще большем разведении. При этом образуются плотные белые осадки.

Свойства. Очень трудно растворимые в воде микрокристаллические белые осадки, с трудом поддающиеся отфильтровыванию.

Литература. Kehrmann F., Freinkel M., Ber. dtsch. chem. Ges., 24, 2326 (1891); подтверждено собственными опытами автора раздела.

БАРИЕВАЯ СОЛЬ $3BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$

$$\underset{5894,00}{3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3(\cdot aq)} + \underset{624,81}{3BaCl_2} =$$

$$= \underset{6168,11}{3BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3(\cdot aq)} + \underset{350,76}{6NaCl}$$

Насыщенный раствор 14 *г* соли $3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ смешивают при нагревании с 60 *мл* горячего насыщенного раствора $BaCl_2$. При этом появляется помутнение, а при охлаждении образуется белый кристаллический тяжелый осадок. Из маточного раствора в результате не слишком сильного упаривания получают вторую фракцию искомой бариевой соли. Выход около 7 *г*.

Свойства. Хорошо образованные правильные бесцветные октаэдры, выветривающиеся на воздухе. Содержание воды соответствует $58H_2O$. Соль умеренно растворима в воде.

Литература. Kehrmann F., Freinkel M., Ber. dtsch. chem. Ges., 24, 2326 (1891); подтверждено собственными опытами автора раздела.

22-ВОЛЬФРАМАТО-2-ФОСФАТЫ

КАЛИЕВАЯ СОЛЬ $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot aq$

Это соединение получают путем осторожного разложения одного из 12-вольфрамато-1-фосфатов действием K_2CO_3.

Водную суспензию, содержащую около 30% калиевой соли $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$, нагревают до кипения и обрабатывают приблизительно 10%-ным раствором K_2CO_3 до растворения суспензии. Избытка K_2CO_3 следует избегать. Раствор в этом случае будет иметь нейтральную реакцию. Его упаривают на водяной бане. При охлаждении выделяется соль $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot aq$. Соль можно перекристаллизовывать из воды, содержащей незначительное количество уксусной кислоты.

Свойства. Мол. вес 5903,5. Крупные октаэдрические кристаллы, которые частично образуют остроконечные агрегаты; наряду с этими кристаллами образуется осадок в виде мелкого порошка. Соль растворима в горячей воде, менее растворима в холодной воде. В присутствии свободных минеральных кислот разлагается (см. описание следующего препарата).

Литература. Kehrmann F., Z. anorg. Chem., 1, 435 (1892); Souchay P., Ann. Chim., (12) 2, 204 (1947); подтверждено собственными опытами автора раздела.

21-ВОЛЬФРАМАТО-2-ФОСФАТЫ

КАЛИЕВАЯ СОЛЬ $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 \cdot aq$

Это соединение получают из соли $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot aq$ путем обработки соляной кислотой. Наряду с искомым соединением образуется также и калиевая соль 12-вольфрамато-1-фосфорной кислоты $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$.

Приготовляют при кипячении концентрированный раствор калиевой соли $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot aq$ и по каплям прибавляют к нему разбавленную приблизительно 7%-ную соляную кислоту до кислой реакции. При этом осаждается нерастворимый белый осадок $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$. Его отфильтровывают и высаливают из фильтра искомую соль путем добавления твердого, растертого в порошок KCl. Перекристаллизацию производят из воды, к которой добавляют 2 капли соляной кислоты.

Свойства. Мол. вес 5294,9. Сравнительно крупные шестиугольные столбики, частично проросшие друг в друга. Легко растворяются в воде. Водный раствор при кипячении неустойчив, и из него выделяется белый осадок.

Литература. Kehrmann F., Z. anorg. Chem., 1, 436 (1892); Souchay P., Ann. chim., (12) 2, 204 (1947); подтверждено собственными опытами автора раздела.

18-ВОЛЬФРАМАТО-2-ФОСФАТЫ

В соответствии с определенной величиной молекулярного веса эти соединения следует рассматривать как соли 18-вольфрамато-2-фосфорной кислоты $H_6[(PO_4)_2(W_3O_9)_6 \cdot aq)]$ [G. Jander, F. Exner, Z. physik. Chem., (A), 190, 195 (1942)].

АММОНИЕВАЯ СОЛЬ $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot aq$

При получении аммониевой соли 18-вольфрамато-2-фосфорной кислоты раствор $Na_2WO_4 \cdot aq$ кипятят в течение продолжительного времени с большим избытком фосфорной кислоты. В дан-

ном случае, повидимому, протекает медленная реакция конденсации. Из полученного таким образом раствора натриевой соли 18-вольфрамато-2-фосфорной кислоты аммониевую соль высаливают путем добавления твердого NH_4Cl.

1 моль $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в горячей воде и добавляют к раствору 4 моля фосфорной кислоты (в виде концентрированного раствора, D 1,7) и еще приблизительно 100 *мл* воды. При помешивании желтый раствор кипятят в течение 3—5 час., восполняя испаряющуюся воду, причем температура кипения находится при 108°.

Во избежание образования продуктов восстановления под конец добавляют к раствору несколько капель азотной кислоты. Во время охлаждения добавляют до тех пор твердый NH_4Cl, пока не выпадет искомая аммониевая соль $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot aq$ и пока раствор не обесцветится. Соль отсасывают, снова растворяют в горячей воде и осаждают ее концентрированным раствором NH_4Cl. После этого соль снова отсасывают, промывают и два раза перекристаллизовывают из воды, причем каждый раз отбрасывают первые фракции кристаллизата. Таким образом получают препарат «чистый для анализа».

Свойства. Мол. вес 4472,8. Лимонно-желтые триклинные кристаллы. Содержание воды соответствует $14H_2O$. Растворима в воде. Эту соль часто называют также «лютеофосфоровольфраматом аммония».

Литература. Kehrmann F., Z. anorg. Chem., **1**, 432 (1892); Ber. dtsch. chem. Ges., (1887) 1808; Jander G., Banthien H., Z. anorg. Chem., **229**, 142 (1936).

СВОБОДНАЯ КИСЛОТА $P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot aq$

Свободная кислота лучше всего получается по методу Дрекселя (см. стр. 774) из раствора описанной выше натриевой соли.

Свойства. Мол. вес 4316,5. Лимонно-желтые шестиугольные таблички. Содержание воды соответствует $42H_2O$. Легко растворима в воде; т. пл. 28°. Эту кислоту называют также «лютеофосфоровольфрамовой».

Литература. Rosenheim A., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **101**, 261 (1917); Jander G., Exner F., Z. phys. Chem., (A) **190**, 195 (1942).

24-ВОЛЬФРАМАТО-2-АРСЕНАТЫ (12-ВОЛЬФРАМАТО-1-АРСЕНАТЫ)

Соединения этого класса целесообразно считать по аналогии с 12-вольфрамато-1-фосфатами солями 12-вольфрамато-1-мышьяковой кислоты $H_3[AsO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ [J. W. Illingworth, J. F. Keggin, J. Chem. Soc. (London), **1935**, 575].

Все вольфрамато-арсенаты по методу их получения и по их свойствам очень сильно похожи на вольфрамато-фосфаты. Они лишь несколько менее устойчивы.

АММОНИЕВАЯ СОЛЬ $3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$

Эту соль получают путем взаимодействия раствора, содержащего не известную в твердом состоянии натриевую соль $3Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ с NH_4Cl

$$\underset{5981,87}{3Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24WO_3(\cdot aq)} + \underset{321,00}{6NH_4Cl} = \underset{5952,14}{3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24WO_3(aq)} + \underset{350,76}{6NaCl}$$

К концентрированному раствору 8 молей $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ добавляют при комнатной температуре концентрированный раствор 1 моля арсената натрия и обрабатывают смесь по каплям концентрированной соляной кислотой до сильнокислой реакции; при этом образуется натриевая соль $3Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$. После добавления значительного количества твердого NH_4Cl смесь нагревают. Через непродолжительное время выпадает тяжелый белый осадок, который отфильтровывают и промывают сначала раствором NH_4Cl в соляной кислоте, затем небольшим количеством холодной воды. Выход из 100 *г* $Na_2WO_4 \cdot aq$ около 9—17 *г* аммониевой соли.

Свойства. Мелкокристаллический белый осадок. Содержание в нем воды соответствует $12H_2O$. Сравнительно трудно растворим в воде.

Литература. Kehrmann F., Z. anorg. Chem., **22**, 286 (1900); Rosenheim A., Jaenicke J., ibid., **101**, 268 (1917).

18-ВОЛЬФРАМАТО-2-АРСЕНАТЫ

Эти соединения по виду и по содержанию в них воды вполне сходны с 18-вольфрамато-2-фосфатами. Аммониевую соль, как и свободную кислоту, получают в соответствии с описанной для этих соединений методикой (см. стр. 780), заменяя фосфорную кислоту мышьяковой.

Мол. вес $As_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot aq$: 4404,4; $3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot aq$: 4560,6.

Литература. Kehrmann F., Z. anorg. Chem., **22**, 290 (1900); Rosenheim A., Jaenicke J., ibid., **101**, 270 (1917).

6-ВОЛЬФРАМАТО-1-ТЕЛЛУРАТЫ

Эти соединения следует также рассматривать в соответствии с величиной их молекулярного веса в качестве солей 6-вольфрамато-1-теллуровой кислоты $H_6[TeO_6 \cdot 6WO_3 \cdot aq]$ [G. Jander, K. F. Jahr., Koll. Beih., **41**, 308 (1935)].

СОЛЬ ГУАНИДИНИЯ $3(CN_3H_6)_2O \cdot TeO_3 \cdot 6WO_3 \cdot aq$

WO_3 растворяют в растворе карбоната гуанидиния и путем добавления HCl обеспечивают степень кислотности, благоприятствующую образованию гетерополисоединения, после чего добавляют необходимое количество теллуровой кислоты

$$\underset{1081,02}{6(CN_3H_6)_2CO_3} + \underset{229,66}{H_6TeO_6} + \underset{1391,52}{6WO_3} + \underset{218,82}{6HCl} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{1975,61}{3(CN_3H_6)_2O \cdot TeO_3 \cdot 6WO_3(\cdot aq)} +$$

$$+ \underset{573,24}{6(CN_3H_6)Cl} + 6CO_2$$

К кипящему водному раствору 0,06 моля карбоната гуанидиния постепенно добавляют при помешивании 0,06 моля истертой в тонкий порошок желтой вольфрамовой кислоты (которая не была слишком сильно прокалена). При этом вольфрамовая кислота переходит в раствор. К отфильтрованному прозрачному раствору добавляют еще 0,06 моля HCl и снова растворяют образовавшийся осадок путем добавления горячей воды. После этого к раствору добавляют 0,01 моля теллуровой кислоты. При охлаждении искомая соль выкристаллизовывается. Ее перекристаллизовывают из горячей воды.

Свойства. Чисто белые пластинчатые, хорошо образованные кристаллы, сравнительно труднорастворимые в воде. Содержание в них воды соответствует $3H_2O$.

Литература. Häberle R., диссертация, Berlin, 1911.

МЕТАВОЛЬФРАМАТЫ, ДОДЕКАВОЛЬФРАМАТЫ

Эти соединения в соответствии с величиной их молекулярного веса и строением следует признать солями додекавольфрамовой кислоты $H_6[H_2O_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ (см., между прочим, G. Jander, Z. physik. Chem., (A) 187, 149 (1940); R. Signer, H. Gross, Helv. chim. Acta, 17, 1076 (1934); P. Souchay, [Ann. chim., [11] 18, 1, 169 (1943)].

Продукт, получаемый при подкислении моновольфрамата, называют ψ-метавольфраматом. Эти соединения представляют собой гексавольфраматы и отличаются также и по химическим свойствам от «подлинных» метавольфраматов; однако они не идентичны «паравольфраматам».

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $Na_2O \cdot 4WO_3 \cdot aq$

I. $$\underset{3092,99}{5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot (aq)} + \underset{1855,36}{8WO_3} \rightarrow$$

$$\rightarrow 5[\underset{4949,35}{Na_2O \cdot 4WO_3(\cdot aq)}]$$

Разбавленный раствор «паравольфрамата натрия» $5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot aq$ кипятят с избытком желтого гидрата вольфрамовой кислоты до тех пор, пока из отфильтрованной пробы при добавлении соляной кислоты не перестанет выделяться вольфрамовая кислота. После отфильтровывания избытка вольфрамовой кислоты и нерастворимых белых продуктов, образовавшихся во время процесса кипячения, фильтрат немного упаривают на водяной бане и дают соли кристаллизоваться в эксикаторе над H_2SO_4.

II. Еще проще эту соль можно получить следующим путем:

II. $$\underset{293,91}{Na_2WO_4(\cdot aq)} + \underset{695,76}{3WO_3} \rightarrow \underset{989,67}{Na_2O \cdot 4WO_3(\cdot aq)}$$

20 *г* $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 200 *мл* воды, и в раствор по порциям вносят избыток желтой вольфрамовой кислоты. Суспензию кипятят около 1½ час. При этом наряду с избытком вольфрамовой кислоты снова образуются белые нерастворимые продукты. Значение pH раствора после кипячения и фильтрования достигает приблизительно величины 3. Раствор упаривают описанным образом.

Свойства. Бесцветные тетрагональные бипирамиды. Содержание воды соответствует $10H_2O$. Кристаллы легко выветриваются и выделяют над H_2SO_4 почти всю воду. Они легко растворимы в воде. Соль в более старой литературе обозначается как метавольфрамат натрия.

Литература. I. Scheibler C., J. prakt. Chem., **83**, 301 (1861).

II. Собственные опыты автора раздела.

СЕРЕБРЯНАЯ СОЛЬ $Ag_2O \cdot 4WO_3 \cdot aq$

$$\underset{989,67}{Na_2O \cdot 4WO_3(\cdot aq)} + \underset{339,78}{2AgNO_3} = \underset{1159,44}{Ag_2O \cdot 4WO_3(\cdot aq)} +$$

$$+ \underset{170,02}{2NaNO_3}$$

Раствор «метавольфрамата натрия» $Na_2O \cdot 4WO_3 \cdot aq$ обрабатывают раствором эквивалентного количества $AgNO_3$. При этом медленно выкристаллизовывается белый осадок.

Свойства. Небольшие белые чешуйки. Содержание воды соответствует $3H_2O$. Сравнительно мало растворимы в воде.

Литература. Rosenheim A., Kohn F., Z. anorg. Chem., 69, 250 (1911).

СВОБОДНАЯ КИСЛОТА $H_2O \cdot 4WO_3 \cdot aq$

Свободная кислота может быть выделена из раствора натриевой соли

$$Na_2O \cdot 4WO_3 \cdot aq$$

(получение см. выше) по методу Дрекселя (см. стр. 774). Маслянистый продукт присоеди-

нения эфира распределяют по нескольким часовым стеклам и подвергают это соединение действию сильного тока сухого воздуха. Затем препарат быстро окончательно высушивают путем отжимания на глиняных пластинках. Таким путем получают относительно устойчивый препарат, который при растворении в воде образует прозрачный раствор. Некоторые препараты переходят уже через несколько суток в желтую вольфрамовую кислоту.

Свойства. Мол. вес 945,7. Крупные октаэдры; согласно некоторым авторам, эта кислота кристаллизуется также в виде ромбоэдров или бипирамид, легко выветривающихся на воздухе. Содержание в них воды соответствует $8H_2O$. Некоторые авторы указывают содержание воды, несколько отклоняющееся от этого значения. Легко растворима в воде. Разбавленные растворы этой кислоты на холоду устойчивы в течение продолжительного времени; при нагревании происходит коагуляция. Концентрированные растворы часто коагулируются уже при умеренном нагревании. В соответствии со строением и химическими свойствами этой кислоты ее следует рассматривать как гетерополисоединение.

Литература. Rosenheim A., Kohn F., Z. anorg. Chem., **69**, 253 (1911).

12-МОЛИБДАТО-1-СИЛИКАТЫ

По своему строению все соединения этого состава являются солями 12-молибдато-1-кремниевой кислоты $H_4[SiO_4(Mo_3O_9)_4 \cdot aq]$ [J. W. Illingworth, J. F. Keggin, J. Chem. Soc. (London), **1935**, 575].

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $2Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$

По описываемому ниже методу может быть получен раствор натриевой соли в азотной кислоте, который (см. ниже) необходим для получения рубидиевой или цезиевой солей. Ввиду того что этот раствор натриевой соли содержит еще и очень значительное количество $NaNO_3$, непосредственно для получения кристаллической твердой натриевой соли и свободной кислоты (по Дрекселю) он не пригоден.

$$\underset{2471,28}{12Na_2MoO_4(\cdot aq)} + \underset{122,08}{Na_2SiO_3} + \underset{1386,44}{22HNO_3} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{1911,47}{2Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3(\cdot aq)} + \underset{1870,22}{22NaNO_3}$$

60 *г* твердого NaOH растворяют в 400 *мл* воды, и в кипящий раствор вносят по порциям на протяжении 10—15 мин. всего 172 *г* MoO_3, не содержащей аммониевой соли. После полного растворения сосуд снимают с огня и приливают к раствору 500 *мл* холодной воды, после чего прибавляют при продолжительном перемешивании быстро по частям 350 *мл* HNO_3, полученной путем разбавления 250 *мл* HNO_3 (D 1,39) водой до 350 *мл*. При этом не должно выпадать заметного количества осадка. Тотчас же после этого к подкисленному раствору молибдата приливают тонкой струей при непрерывном помешивании раствор силиката натрия. Получение раствора силиката натрия осуществляют путем растворения 28 *г* продажного кристаллического $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ в 125 *мл* 2 н. раствора NaOH и кипячения этого раствора в продолжение 10—15 мин. для расщепления моносиликата.

Раствор силиката натрия $2Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ окрашен в интенсивно желтый цвет и не является столь устойчивым, как растворы солей других гетерополикислот. При этом существенно важным является соблюдение указанных условий проведения реакции, главным образом значения pH.

Раствор натриевой соли применяют в калийной промышленности для выделения рубидиевых и цезиевых препаратов из карналлита.

Мол. вес 1911,5.

Литература. Jander G., Busch F., Z. anorg. Chem., **187**, 173 (1930).

РУБИДИЕВАЯ СОЛЬ $2Rb_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$

ЦЕЗИЕВАЯ СОЛЬ $2Cs_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$

$$\underset{1911,47}{2Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3(\cdot aq)} + \underset{483,76}{4RbCl}[\underset{673,47}{4CsCl}] =$$

$$= \underset{2161,41}{2Rb_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3(\cdot aq)}[\underset{1351,13}{2Cs_2O \cdot SiO_2} \cdot$$

$$\cdot 12MoO_3(\cdot aq)] + \underset{233,84}{4NaCl}$$

К раствору описанной выше натриевой соли $2Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ в азотной кислоте добавляют при нагревании приблизительно до 65° раствор RbCl или CsCl. При охлаждении до 40—50° выделяется мелкокристаллический желтый осадок рубидиевой или цезиевой соли.

Свойства. Мелкокристаллический желтый осадок. Сравнительно мало растворим в холодной воде, лучше растворим в горячей.

Литература. Jander G., Faber H., Z. anorg. Chem., **179**, 323 (1929).

24-МОЛИБДАТО-2-ФОСФАТЫ (12-МОЛИБДАТО-1-ФОСФАТЫ)

Соединения этого класса следует рассматривать в соответствии с их строением в качестве солей 12-молибдато-1-фосфорной кислоты. $H_3[PO_4(Mo_3O_9)_4 \cdot aq]$ [J. W. Illingworth, J. F. Keggin, J. Chem. Soc. (London), **1935**, 575].

АММОНИЕВАЯ СОЛЬ $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot aq$

$$\underset{3975,60}{2[5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3(\cdot aq)]} + \underset{283,94}{2Na_2HPO_4} + \underset{1134,36}{18HNO_3} \rightarrow \underset{3752,99}{3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3(\cdot aq)} + \underset{1120,70}{14NH_4NO_3} + \underset{340,04}{4NaNO_3}$$

50 *г* Na_2HPO_4 растворяют в смеси 300 *мл* азотной кислоты (D 1,48) и 300 *мл* воды. К этому холодному раствору приливают тонкой струей при перемешивании прозрачный холодный раствор 200 *г* продажного молибдата аммония в возможно меньшем количестве воды [этот реактив обычно имеет состав $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ (см. стр. 776)]. Тотчас же выделяется осадок, который промывают горячей водой, подкисленной несколькими каплями концентрированной азотной кислоты.

Аммониевая соль применяется в аналитической химии для определения и отделения фосфорной кислоты.

Синоним. Фосфорномолибденовокислый аммоний.

Свойства. Темножелтая микрокристаллическая очень мало растворимая соль.

Литература. Kehrmann F., Z. anorg. Chem., **7**, 417 (1894).

СВОДНАЯ КИСЛОТА $P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot aq$

$$\underset{195,98}{2H_3PO_4} + \underset{3454,80}{24MoO_3} = \underset{3596,75}{P_2O_5 \cdot 24MoO_3(\cdot aq)}$$

К кипящему раствору 6,3 *г* 25%-ной фосфорной кислоты в 100 *мл* воды прибавляют по частям около 35 *г* MoO_3 и смесь кипятят около 2—2½ час. Желтый раствор отфильтровывают от нерастворившегося осадка и встряхивают с эфиром для очистки сырого продукта. При этом нет необходимости добавлять кислоту. Дальнейшая обработка производится согласно указаниям на стр. 774. Выход около 20 *г*. Полученные кристаллы можно перекристаллизовывать из небольшого количества горячей воды с добавлением небольшого количества HNO_3.

Свойства. Хорошо образованные оранжево-желтые октаэдры. Очень легко растворимы в воде. Содержание воды соответствует $63H_2O$. Границы плавления 78—98°. Существуют и другие гидраты.

Литература. Rosenheim A., Jaenicke J., Z. anorg. Chem., **101**, 248 (1917); подтверждено собственными опытами автора раздела.

БАРИЕВАЯ СОЛЬ $3BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot aq$

Эту соль получают, обрабатывая свободную кислоту раствором $BaCl_2$:

$$\underset{3596,75}{P_2O_5 \cdot 24MoO_3(\cdot aq)} + \underset{624,81}{3BaCl_2} + \underset{54,06}{3H_2O} = \underset{4056,83}{3BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3(\cdot aq)} + \underset{218,82}{6HCl}$$

Прозрачный концентрированный раствор свободной кислоты смешивают с избытком насыщенного при нагревании раствора $BaCl_2$. Тотчас же выкристаллизовывается бариевая соль в виде крупных кристаллов. Ее отсасывают и промывают небольшими количествами холодной воды до исчезновения реакции на ион хлора. Продукт перекристаллизовывают два раза из горячей воды с добавлением небольшого количества HNO_3.

Свойства. Лимонно-желтые октаэдры, заметно растворимые в воде.

Литература. Kehrmann F., Z. anorg. Chem., **7**, 417 (1894).

18-МОЛИБДАТО-2-ФОСФАТЫ

Соединения этого класса по аналогии с 18-вольфрамато-2-фосфатами следует рассматривать в качестве солей 18-молибдато-2-фосфорной кислоты $H_6[(PO_4)_2 \cdot (Mo_3O_9)_6 \cdot aq]$.

СВОБОДНАЯ КИСЛОТА $P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq$

Сначала получают натриевую соль 18-молибдато-2-фосфорной кислоты

$$\underset{327,90}{2Na_3PO_4} + \underset{2591,10}{18MoO_3} = \underset{2919,02}{3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot (aq)}$$

Из этой соли получают свободную кислоту по Дрекселю.

Ввиду того что выпадающий продукт еще содержит в качестве примеси 12-молибдато-1-фосфорную кислоту, чистую 18-молибдато-2-фосфорную кислоту получают путем добавления H_3PO_4.

В кипящий раствор трехметаллического фосфата натрия прибавляют по порциям MoO_3 в молярном соотношении 1 : 9. Затем смесь фильтруют, фильтрат сильно упаривают и окисляют появляющиеся в некоторых случаях продукты восстановления действием небольшого количества бромной воды. Из раствора свободную кислоту экстрагируют эфиром и соляной кислотой (см. стр. 774). Полученная таким путем 18-молибдато-2-фосфорная кислота никогда не бывает чистой, но содержит еще значительные количества 12-молибдато-1-фосфорной кислоты. Поэтому полученный водный раствор кислоты обрабатывают приблизительно вычисленным недостающим количеством сиропообразной фосфорной кислоты (вычисление производят грубо приближенно, с тем чтобы около $^1/_3$ количества образовавшейся свободной гетерополикислоты еще представляло собой 12-молибдато-1-фосфорную кислоту; для ее превращения необходимы еще 2 моля H_3PO_4 на 3 моля P_2O_5.

$\cdot 24MoO_3 \cdot aq$). Водному раствору дают постоять до тех пор, пока прибавление солей аммония или калия уже больше не будет вызывать осаждения. В этом случае в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 выделяется свободная 18-молибдато-2-фосфорная кислота.

Свойства. Мол. вес 2733,06. Оранжевые призмы, легко растворимые в воде. Существует много гидратов, для которых различными авторами указывается неодинаковое содержание воды. Эти соединения называют также «лютеофосфорно-5-молибденовой кислотой (лютеомолибдатофосфорной кислотой)». Кислота довольно неустойчива; ее водные растворы показывают через короткое время снова реакции 12-молибдато-1-фосфорной кислоты.

Литература. Jander G., Drews E., Z. phys. Chem., (A) 190, 228 (1942).

КАЛИЕВАЯ СОЛЬ $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq$

Эту соль можно получить из раствора свободной кислоты путем высаливания твердым KCl.

Возможно более концентрированный раствор 18-молибдато-2-фосфорной кислоты обрабатывают на холоду твердым, растертым в порошок KCl до тех пор, пока не выпадает в виде желтого осадка искомая калиевая соль.

Свойства. Мол. вес 3015,64. Оранжево-желтые призматические кристаллы. Содержание в них воды соответствует $14H_2O$. Соль растворима в воде. Кристаллы при стоянии даже под маточным раствором, по некоторым данным, превращаются в бесцветный гидрат.

Литература. Kehrmann F., Z. anorg. Chem., 7, 417 (1894); подтверждено собственными опытами автора раздела.

24-МОЛИБДАТО-2-АРСЕНАТЫ (12-МОЛИБДАТО-1-АРСЕНАТЫ)

По аналогии с 12-молибдато-1-фосфатами, с которыми соединения описываемого ниже класса обнаруживают значительное сходство, всех их целесообразно рассматривать как соли 12-молибдато-1-мышьяковой кислоты $H_3[AsO_4(Mo_3O_9)_4 \cdot aq]$.

КАЛИЕВАЯ СОЛЬ $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot aq$

Сначала нагревают продажный молибдат аммония $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ (см. стр. 776) с избытком раствора KOH. При этом образуется раствор $K_2MoO_4 \cdot aq$. После добавления HNO_3 и As_2O_5 получают искомую соль:

$$\underset{5715,60}{24K_2MoO_4(\cdot aq)} + \underset{229,82}{As_2O_5} + \underset{2646,84}{42\,HNO_3} \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{3967,22}{3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24MoO_3(\cdot aq)} + \underset{4246,62}{42\,KNO_3}$$

30 *г* продажного молибдата аммония нагревают в фарфоровой чашке с раствором KOH в воде (1 вес. часть KOH на 2 вес. части воды) до тех пор, пока весь NH_3 не испарится (избытка KOH следует избегать, так как иначе в ходе реакции будут образовываться слишком большие количества KNO_3, которые в некоторых случаях могут выкристаллизовываться совместно с основным препаратом и загрязнять его). После охлаждения раствор разбавляют 50 *мл* воды и медленно приливают его, в случае необходимости, при охлаждении снаружи, к избытку концентрированной азотной кислоты. При этом раствор остается прозрачным. После добавления раствора вычисленного количества As_2O_5 в 50 *мл* воды смесь окрашивается в темно-желтый цвет. После кратковременного нагревания до 60—70° выпадает желтый осадок, который при охлаждении значительно увеличивается. Выход около 8 *г*.

Свойства. Мелкокристаллический желтый порошок. Содержание воды соответствует $12H_2O$. Не особенно хорошо растворим в холодной воде, немного лучше — в горячей.

Литература. Pufahl O., диссертация, Leipzig, 1888; подтверждено собственными опытами автора раздела.

18-МОЛИБДАТО-2-АРСЕНАТЫ

Эти соединения по аналогии с 18-молибдато-2-фосфатами следует рассматривать как соли 18-молибдато-2-мышьяковой кислоты $H_6[(AsO_4)_2(Mo_3O_9)_6 \cdot aq]$.

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $3Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq$

Ввиду того что 18-молибдато-2-арсенаты являются более устойчивыми соединениями, чем 12-молибдато-1-арсенаты, натриевую соль $3Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq$ получают при обработке арсената натрия избытком MoO_3:

$$\underset{415,80}{2Na_3AsO_4} + \underset{2591,10}{18MoO_3} = \underset{3006,89}{3Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot (\cdot aq)}$$

Раствор Na_3AsO_4 насыщают при кипячении MoO_3 и кипятят в течение некоторого времени, затем фильтруют и упаривают темно-желтый раствор. Искомая натриевая соль выпадает в виде желтых кристаллов.

Свойства. Желтые моноклинные призмы. Содержание воды соответствует 23 или 24 H_2O. Растворима в воде. Существует еще другой гидрат, который, по некоторым данным, бесцветен.

Литература. Rosenheim A., Traube A., Z. anorg. Chem., 91, 92 (1915).

СВОБОДНАЯ КИСЛОТА $As_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq$

I. По Дрекселю (см. стр. 774), эту кислоту можно получать из раствора натриевой соли путем встряхивания с соляной кислотой и эфиром.

II. $18BaMoO_4 + As_2O_5 + 18H_2SO_4 \rightarrow$
5351,58 229,80 1765,62

$\rightarrow As_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq + 18BaSO_4$
2820,90 4201,74

Получение $BaMoO_4$. Приблизительно 50 *г* продажного молибдата аммония растворяют при добавлении небольшого количества аммиака приблизительно в 300 *мл* кипящей воды. Этот раствор постепенно вливают в раствор 100 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в 300 *мл* воды, нагреваемый на кипящей водяной бане. Нагревание продолжают в течение 2—3 час. при помешивании. Белый осадок затем несколько раз промывают по методу декантации горячей водой, еще раз нагревают его с баритовой водой и после этого основательно промывают водой.

$BaMoO_4$ суспендируют в растворе мышьяковой кислоты таким образом, чтобы на 1 *г-атом* мышьяка приходилось 9 молей MoO_3. Затем смесь перемешивают механической мешалкой и осаждают барий вычисленным количеством H_2SO_4. Профильтрованный желтый раствор упаривают в вакууме при температуре около 40° и доводят над концентрированной H_2SO_4 до кристаллизации.

Свойства. Темнокрасные триклинные кристаллы, которые при хранении во влажном состоянии легко разлагаются. Содержание в них воды соответствует $28H_2O$. Соль хорошо растворима в воде. Существует еще желтый гидрат с более значительным содержанием воды.

Литература. Rosenheim A., Traube A., Z. anorg. Chem., **91**, (1915); Pufahl O., диссертация, Leipzig, 1888.

6-МОЛИБДАТО-2-АРСЕНАТЫ

По данным исследований величины молекулярного веса, соединения этого класса являются солями 6-молибдато-2-мышьяковой кислоты $H_6[(AsO_4)_2(Mo_3O_9)_2 \cdot aq]$ [G. Jander, E. Drews, Z. physik. Chem., (A), **190**, 219 (1942)].

СВОБОДНАЯ КИСЛОТА $As_2O_5 \cdot 6MoO_3 \cdot aq$

$6BaMoO_4 + As_2O_5 + 6H_2SO_4 \rightarrow As_2O_5 \cdot 6MoO_3(\cdot aq) +$
1783,86 229,82 588,54 1093,62

$+ 6BaSO_4$
1400,58

$BaMoO_4$ (относительно получения этой соли см. описание предыдущего синтеза) обливают вычисленным количеством раствора мышьяковой кислоты (так, чтобы на 1 *г-атом* мышьяка приходилось 3 моля MoO_3) и нагревают смесь в присутствии разбавленной серной кислоты. Затем жидкость, стоящую над осадком $BaSO_4$, декантируют и могущий оказаться избыток H_2SO_4 осторожно осаждают путем добавления баритовой воды. Присутствия избытка $Ba(OH)_2$ при этом следует безусловно избегать. Профильтрованный раствор упаривают до образования кристаллической корки и выделившиеся кристаллы перекристаллизовывают один раз из горячей воды.

Свойства. Ломкие крупные бесцветные кристаллические чешуйки. Содержание воды соответствует $18H_2O$. Легко растворяется в воде. Это соединение представляет собой весьма устойчивый и прочный комплекс.

Литература. Pufahl O., диссертация, Leipzig, 1888.

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6MoO_3 \cdot aq$

К раствору парамолибдата натрия $5Na_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ добавляют вычисленное количество As_2O_5 и синтезируют соль путем добавления HCl. Однако допустимым является применение только половины теоретически вычисленного количества HCl, так как в противном случае происходит разложение соли.

3 моля MoO_3 (431,9 *г*) растворяют в 3 молях NaOH (120,0 *г*). При этом образуется раствор парамолибдата натрия. Его обрабатывают 1 молем H_3AsO_4 и постепенно добавляют к прозрачному раствору 1 моль HCl. При упаривании раствора выкристаллизовывается искомая соль.

Свойства. Мол. вес 1155,5. Прозрачные, как вода, блестящие призмы. Содержание воды в них соответствует $12H_2O$. Соль легко растворима в воде.

Литература. Rosenheim A., Traube A., Z. anorg. Chem., **91**, 88 (1915).

12-МОЛИБДАТО-2-ХРОМИТЫ

АММОНИЕВАЯ СОЛЬ $3(NH_4)_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$

$5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3(\cdot aq) + 2KCr(SO_4)_2(\cdot aq) +$
1987,80 566,50

$+ H_2O \rightarrow 3(NH_4)_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3(\cdot aq) +$
18,02 2035,66

$+ 2KHSO_4 + 2(NH_4)_2SO_4$
272,36 264,30

К раствору 2 *г* $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 20 *мл* воды, нагретому до кипения, медленно прибавляют раствор 30 *г* парамолибдата аммония $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ в 110 *мл* воды. При этом зеленая окраска раствора через буроватую переходит в сине-розовую. Значение pH раствора должно равняться приблизительно 5. При охлаждении искомая соль, окрашенная в розовый цвет, кристаллизуется иногда только через 24 часа. Выход около 6 *г*.

Свойства. Окрашенная в розовый цвет соль образует довольно крупные четырехугольные пластинки или чешуйки. Содержание в ней воды соответствует $20H_2O$.

Она хорошо растворима в горячей воде, несколько хуже—в холодной; обладает свойствами сравнительно слабого комплексного соединения.

Литература. Rosenheim A., Schwer H., Z. anorg. Chem., 89, 226 (1914); подтверждено собственными опытами автора раздела.

12-МОЛИБДАТО-2-ПЕРИОДАТЫ (6-МОЛИБДАТО-1-ПЕРИОДАТЫ)

Эти соединения представляют собой соли 6-молибденово-1-иодной кислоты $H_5[JO_6 \cdot 6MoO_3 \cdot aq]$ [G. Jander, K. F. Jahr, Koll. Beih., 41, 305 (1935)].

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $5Na_2O \cdot J_2O_7 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$

$$\underset{543,84}{2Na_2H_3JO_6} + \underset{1727,40}{12MoO_3} + \underset{318,00}{3Na_2CO_3} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{2403,17}{5Na_2O \cdot J_2O_7 \cdot 12MoO_3(\cdot aq)} + 3CO_2$$

На основании опыта оказалось полезным вводить в реакцию на 1 моль меньше Na_2CO_3, чем это соответствует формуле.

10 вес. частей обыкновенного $Na_2H_3JO_6$ нагревают приблизительно с 32 вес. частями MoO_3 приблизительно в 120 вес. частях воды. Через некоторое время добавляют еще 4 вес. части Na_2CO_3. Когда вся смесь перейдет в раствор, жидкость в достаточной степени упаривают. При этом выпадают хорошо образованные ромбоэдрические белые кристаллы наряду с многогранными окрашенными в желтоватый цвет призмами.

Свойства. Ромбические кристаллы легко выветриваются на воздухе; при этом они приобретают чисто-белый цвет и становятся непрозрачными; содержание в них воды соответствует $34H_2O$; соль легко растворима в воде. Асимметричные блестящие желтоватые призмы на воздухе не выветриваются; содержание воды соответствует $26H_2O$; соль растворима в воде.

Литература. Blomstrand C. W., Z. anorg. Chem., 1, 10 (1892).

48-ВАНАДАТО-2-ФОСФАТЫ И 24-ВАНАДАТО-2-ФОСФАТЫ

На основании химических и физико-химических наблюдений можно сделать заключение, что анионы этих гетерополисоединений построены из фосфатных ионов и октованадиевой кислоты $H_{10}(V_8O_{25} \cdot aq)$ с переменным молекулярным соотношением [G. Jander, K. F. Jahr, Koll. Beih., 41, 324 (1935)]. Другие авторы получили соединения, которые они обозначают как соли 12-ванадато-1-фосфорной кислоты $H_7[PV_{12}O_{36} \cdot aq]$ [A. Rosenheim, M. Pieck, Z. anorg. Chem., 98, 223 (1916); P. Souchay, S. Dubois, Ann. chimie, [12] 3, 88 (1948)].

Наряду с описанными ниже соединениями существует еще необозримое число солей другого состава. Какому именно составу соответствует кристаллизующаяся соль, зависит главным образом от того, в каком молярном соотношении были взяты фосфорная и ванадиевая кислоты в первоначальном растворе, а также от концентрации водородных ионов, от характера катионов и от абсолютной концентрации.

Буро-красные гетерополисоединения этого класса со значительным содержанием ванадиевой кислоты в прежней литературе рассматривались как «пурпуреофосфорованадаты».

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ $10Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24V_2O_5 \cdot aq$

Эту соль получают путем взаимодействия раствора $NaVO_3$, Na_2HPO_4 и HNO_3. Для этого изготовляют раствор, который, без учета протекающих в нем реакций, состоит из 0,75 моля ванадата натрия ($NaVO_3 \cdot aq$), 0,315 моля Na_2HPO_4 и 1,125 моля HNO_3 и который, таким образом, содержит 2,38 моля ванадиевой кислоты на 1 моль фосфорной кислоты. К этому темнокрасному раствору добавляют $^1/_5$ по его объему ацетона и дают ему постоять на холоду. Через некоторое время выкристаллизовывается искомая соль.

Свойства. Мол. вес 5128,5. Небольшие темнокрасные октаэдрические кристаллы. Соль растворима в воде. Как и все «пурпуреофосфорованадаты», она очень легко гидролизуется; поэтому следует избегать сильного нагревания раствора.

Литература. Jander G., Jahr K. F., Koll. Beih., **41**, 332 (1935).

БАРИЕВАЯ СОЛЬ $10BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24V_2O_5 \cdot aq$

$$\underset{5127,45}{10Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24V_2O_5(\cdot aq)} + \underset{2613,80}{10Ba(NO_3)_2} =$$

$$= \underset{6041,15}{10BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24V_2O_5(\cdot aq)} + \underset{1700,20}{20NaNO_3}$$

50 *мл* раствора, приготовленного так же, как было описано для натриевой соли, обрабатывают 100 *мл* 0,375 н. раствора $Ba(NO_3)_2$, а также ацетоном приблизительно в количестве, равном $^1/_5$ по объему. После стояния в течение некоторого времени выкристаллизовывается бариевая соль.

Свойства. Темнокрасные кристаллы кубической формы, труднорастворимые в воде.

Литература. Jander G., Jahr K. F., Koll. Beih., 41, 332 (1935).

КАЛИЕВАЯ СОЛЬ $11K_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 24V_2O_5 \cdot aq$

АММОНИЕВАЯ СОЛЬ $5(NH_4)_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 24V_2O_5 \cdot aq$

Обе соли получают из натриевой соли $10Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24V_2O_5 \cdot aq$ при взаимодействии с растворами KNO_3 или NH_4NO_3.

50 *мл* такого раствора, как было описано выше для натриевой соли, обрабатывают 100 *мл* 0,375 н. раствора KNO_3, соответственно, 0,375 н. раствора NH_4NO_3 и $^1/_5$ по их объему ацетона. После стояния в течение некоторого времени кристаллизуются искомые соли.

Свойства. Мол. вес $11K_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 24V_2O_5$: 5685,6; $5(NH_4)_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 24V_2O_5$: 4909,9.

Калиевая соль кристаллизуется в виде темнокрасных ромбов, аммониевая соль—в виде шестигранных столбиков. Обе соли растворимы в воде.

Литература. Jander G., Jahr K. F., Koll. Beih., 41, 332 (1935).

РАЗДЕЛ 4

РАДИОАКТИВНЫЕ ПРЕПАРАТЫ

О. ЭРБАХЕР

В описываемых ниже методах получения радиоактивных препаратов приведено лишь небольшое число атомов природных и искусственных радиоактивных элементов, которые уже сыграли весьма существенную роль для самых различных исследовательских целей в качестве индикаторов и будут играть такую роль и в дальнейшем и которые вместе с тем могут быть получены по описываемым методам в практически чистом состоянии. В этих случаях препараты являются как радиоактивночистыми, т. е. не содержащими радиоактивных материнских веществ (при природной радиоактивности), так и химически чистыми, т. е. не содержащими облученного неактивного элемента (при искусственной радиоактивности) и вообще не содержащими в весомых количествах каких-либо других элементов.

В Германии еще до сих пор пока исключена возможность пользоваться циклотронами и урановыми котлами в качестве источника излучения. Между тем более широкое применение получаемых по описанным методам радиоактивных препаратов является весьма желательным. Поэтому выбор искусственных радиоактивных элементов ограничен теми возможностями (в смысле источника получения нейтронов), которые могут иметься в распоряжении экспериментатора при наличии у него препарата радия средней интенсивности.

ПРИРОДНЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

ИЗОТОП ТОРИЯ УРАН X_1 UX_1

(период полураспада 24,5 суток)

Из материнского вещества урана выделяют UX_1 в 4 стадии (при радиоактивном равновесии его весовое количество равно $1{,}5 \cdot 10^{-11}$)

а) Обогащение UX_1 по отношению к урану осуществляют, либо выкристаллизовывая последний в виде $UO_2(NO_3)_2$ из насыщенного водного раствора, причем UX_1 остается в маточном растворе, либо путем растворения $UO_2(NO_3)_2$ в этиловом эфире, причем образующийся из кристаллизационной воды водный слой содержит в растворенном состоянии ионы UX_1.

б) Полное отделение урана от UX_1 осуществляют путем совместного осаждения аммиаком $(NH_4)_2U_2O_7$ вместе с небольшим количеством $Fe(OH)_3$ и полного растворения уранового комплекса при дальнейшем добавлении $(NH_4)_2CO_3$, причем выпадает в осадок $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$. Нерастворившаяся $Fe(OH)_3$ содержит адсорбированный ею UX_1.

в) Путем полного отделения железа от UX_1 при экстрагировании эфиром железа в виде роданида.

г) Окончательную очистку UX_1 производят путем катодного отделения.

Для получения препарата UX_1 в практически невесомой форме необходима предварительная очистка исходного материала в три стадии: частичное осаждение аммиаком для удаления тория и циркония, осаждение урана и железа аммиаком и растворение урана при действии $(NH_4)_2CO_3$. Ураново-эфирный раствор экстрагируют водой.

а) ОБОГАЩЕНИЕ UX_1 ПО ОТНОШЕНИЮ К УРАНУ

После того как $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ простоит в течение времени, необходимого для нового образования дочернего продукта UX_1 (период полураспада 24,5 суток), может быть проведено отделение UX_1. Как видно из нижеследующего описания предварительной очистки нитрата уранила (см. стр. 790), полное отделение урана по описываемому ниже в п. «б» адсорб-

ционному методу было бы чрезвычайно затруднительным вследствие необходимости использования при этом методе значительных количеств жидкости. Поэтому сначала проводят обогащение UX_1 по отношению к урану. Это обогащение может быть осуществлено как по методу кристаллизации Годлевского [1], так и (с бо́льшим успехом) по эфирному методу Крукса [2].

Метод кристаллизации. $UO_2(NO_3)_2$ выкристаллизовывают несколько раз путем упаривания из водного раствора; UX_1 при этом остается практически почти полностью в растворе [1].

Эфирный метод. $UO_2(NO_3)_2$ растворяют в этиловом эфире путем продолжительного встряхивания, и после просветления раствора образовавшийся из кристаллизационной воды водный слой, который наряду с небольшим количеством $UO_2(NO_3)_2$, зависящим от соотношения объемов растворов, содержит также и в значительно большем количестве ионы UX_1. В том случае когда в распоряжении экспериментатора не имеется достаточно большой делительной воронки, приспособленной для применяемых количеств эфира, можно пользоваться, соответственно, крупными бутылями со стеклянными пробками, причем в этом случае нижний водный слой сливают при наклонном положении бутыли с помощью сифона. Затем водные концентраты UX_1, достигающие при 4 *кг* урана около 500—600 *мл*, упаривают, доводят до кристаллизации и кристаллы, наконец, растворяют приблизительно в 600 *мл* эфира. Отделенный после этого слой кристаллизационной воды содержит наряду с UX_1 и с соответствующей частью присутствующих еще примесей не более 8—10 *г* $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [2,3].

б) ОТДЕЛЕНИЕ УРАНА ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ UX_1 ДЕЙСТВИЕМ $Fe(OH)_3$

(адсорбционный метод)

К обогащенному концентрату UX_1 [8—10 *г* $UO_2(NO_3)_2$] добавляют 50—60 *мг* $FeCl_3$, раствор разбавляют до 150 *мл* и медленно осаждают действием NH_3, после чего при помешивании к раствору добавляют по каплям $(NH_4)_2CO_3$. После переведения в раствор $(NH_4)_2U_2O_7$ осадок $Fe(OH)_3$ отсасывают на стеклянном фильтре № 4 или на коллоидном фильтре. Чтобы при последующем промывании аммиаком и содержащей карбонат водой не допустить перехода от 10 до 40% UX_1 в раствор, полное удаление приставших количеств урана производят путем трехкратного повторения осаждения действием $Fe(OH)_3$. Потеря UX_1 достигает после этих четырех осаждений железом приблизительно 20—25%. Осадок железа растворяют и смывают после этого 5 *мл* нагретой 1 н. HCl на пористом стеклянном фильтре и фильтр промывают еще 20 *мл* воды [2, 3].

в) ОТДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ОТ UX_1

(роданидный метод)

Раствор приблизительно 0,1—0,2 н. соляной кислоты, содержащий 50—60 *мг* $FeCl_3$, обрабатывают в делительной воронке 5—10-кратным по отношению к навеске железа весовым количеством твердого NH_4SCN и образовавшийся окрашенный в интенсивно красный цвет комплекс железа $Fe(SCN)_3$ экстрагируют в течение короткого времени несколько раз подряд 150—200 *мл* эфира. Примененный эфир должен быть свежеперегнанным; его встряхивают с 0,2 н. соляной кислотой, так как, с одной стороны, сухой эфир сильно понижает объем водного слоя и в некоторых случаях может понизить выход UX_1, а, с другой стороны, эфир может также экстрагировать и HCl. При встряхивании, продолжающемся вплоть до обесцвечивания водного слоя, следует обеспечить необходимый избыток NH_4SCN. Поэтому при непрерывно повторяемом встряхивании постепенно приливают добавочные 350 *мг* NH_4SCN в делительную воронку до тех пор, пока не прекратится появление красной окраски. Затем в течение нескольких минут экстрагируют раствор еще два раза путем его встряхивания с эфиром. После каждого экстрагирования эфиром следует подождать несколько минут, пока эфирный раствор не станет прозрачным, и только тогда отделять слои друг от друга, так как суспендированная в эфире вода понизила бы выход UX_1. После 14—16-кратного экстрагирования каждый раз с 150—200 *мл* эфира железо окажется окончательно удаленным из раствора, и водный раствор будет иметь лишь желтоватый оттенок. Вся процедура продолжается 1—2 часа. Водный раствор UX_1 выпаривают досуха в платиновой чашечке, а остаток NH_4SCN окончательно возгоняют и прокаливают [3].

г) ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА UX_1

После окончательного отделения железа в платиновой чашечке после выпаривания раствора и прокаливания остатка остается незначительный, однако все же заметный остаток, количество которого находится в зависимости от чистоты исходной урановой соли (см. п. «д»). Остаток может в первую очередь

быть очищен от растворимых в спирте веществ путем двукратного экстрагирования 5 *мл* теплого спирта; при этом UX_1 в раствор не переходит.

Путем двукратного выпаривания каждый раз с одной каплей серной кислоты и двумя каплями фтористоводородной кислоты остатки углерода и следы SiO_2 могут быть удалены. После этого UX_1 на 80% извлекается горячей 0,01 н. серной кислотой из платиновой чашечки и в 0,01 н. серной кислоте производят электролиз с электродами, сделанными из платиновой пластинки (8×8 *мм*, расстояние 5 *мм*), при токе 0,007 *а* и напряжении 4 *в*.

Ввиду того что при перегонке воды всегда в небольшом количестве вместе с водой отгоняется и $FeCl_3$, для получения воды, совершенно не содержащей железа, применяют особую дестиллированную воду (которой безусловно необходимо пользоваться на этой стадии очистки). Эту воду получают путем добавления NH_4SCN (приблизительно 100 *мг* на 250 *мл*) и многократного экстрагирования эфиром. При этом экстрагировании водный слой отделяют и перегоняют, отбрасывая первую фракцию.

Выход выделившегося на катоде UX_1 будет тем больше, чем меньше в исходном количестве урановой соли заключалось мешающих примесей. После проведения предварительной очистки (в соответствии с описанным в п. «а» методом) 4 *кг* $UO_2(NO_3)_2$ и после 3-часового (и еще более продолжительного) электролиза на катоде выделяется при первом отделении 70%, а при втором—95% UX_1. При каждом отделении UX_1 одновременно происходит дальнейшее уменьшение еще содержащихся в $UO_2(NO_3)_2$ загрязняющих примесей. Легкий темный налет на платиновом катоде исчезает после прокаливания его в пламени паяльной горелки без заметной потери UX_1. После этого находящийся на поверхности блестящей катодной платиновой пластинки UX_1 удается практически полностью растворить в серной кислоте [3].

д) ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА

При проведении указанных выше четырех стадий очистки можно достигнуть получения препарата UX_1 в практически невесомом количестве только в том случае, если в исходной урановой соли не содержались элементы, которые могли бы сопровождать UX_1 в процессе его отделения. Наряду с торием, являющимся изотопом UX_1, такими примесями являются прежде всего цирконий, редкоземельные металлы, а также земельные кислоты, алюминий и кремниевая кислота. В соли $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, очищенной путем перекристаллизации приблизительно до степени чистоты «для анализа», примеси все же составляют в общем по весу приблизительно $^1/_{10\,000}$ часть. Повторения перекристаллизации для дальнейшей очистки, начиная с этой степени очистки, являются по отношению к некоторым примесям, содержащимся в данном случае в препарате, почти бесцельными, так как при тех ничтожных концентрациях примесей, с которыми приходится иметь дело, бóльшая часть их адсорбируется на относительно довольно больших поверхностях кристаллов $UO_2(NO_3)_2$. Поэтому более целесообразными с целью очистки являются три различные, описываемые ниже реакции, которые осуществляются последовательно одна за другой, причем в первых двух используется адсорбционная способность осадков, имеющих значительную поверхность для поглощения загрязняющих примесей. Следует подчеркнуть, что проведение этой сложной и продолжительной предварительной очистки имеет смысл осуществлять лишь в тех случаях, когда необходимо получить действительно практически невесомый UX_1 (что вовсе не всегда является необходимым), причем требуется эту очистку провести лишь один раз, так как очищенный таким образом $UO_2(NO_3)_2$ после этого всегда будет давать возможность отделения невесомых препаратов UX_1 сравнительно простым путем, описанным выше.

1. Частичное осаждение урановых солей действием NH_3. Для удаления небольших количеств тория и циркония из урана к водному раствору $UO_2(NO_3)_2$ добавляют такое количество NH_3, какое необходимо для осаждения приблизительно 10% всего количества этой соли. Постепенно выпадающий осадок ураната, который в случае присутствия в солях тория и циркония, а также соответствующей части других адсорбированных при данной величине pH загрязняющих примесей, отсасывают и отбрасывают. С фильтратом проводят вторую реакцию очистки.

Метод проведения второй реакции идентичен с описанным в п. «б» адсорбционным методом, но реакция должна быть в данном случае проведена со всем количеством соли урана.

Поэтому она обусловливает значительные требования к лабораторному оборудованию в связи с необходимостью в данном случае работать с большими количествами жидкости. При проведении этой реакции уже заранее должны быть адсорбированы из всего раствора урана те же примеси и таким путем в значительной степени устранены из раствора, так как при дальнейшем получении UX_1 они сопровождали бы UX_1 при той же реакции после отделения главной массы урана.

2. Осаждение железа действием NH_3 и растворение урана действием $(NH_4)_2CO_3$. Вполне пригодным оказался следующий метод. Слабо подкисленный раствор $UO_2(NO_3)_2$ обрабатывают 600 *мг* $FeCl_3$ порциями по 40 *г* и разбавленный до 500 *мл* раствор медленно осаждают при помешивании разбавленным аммиаком до ще-

лочной реакции. После этого осажденный $(NH_4)_2U_2O_7$ растворяют при помешивании при обычной температуре путем прибавления насыщенного раствора $(NH_4)_2CO_3$ (избегая добавления избытка реактива). Объем всего количества жидкости должен при этом по меньшей мере быть равным 1000—1100 *мл*, так как при работе с более концентрированным раствором легко выпадает труднорастворимый зернистый осадок желтого карбоната уранила, затрудняющий проведение процессов очистки. Нерастворившийся осадок $Fe(OH)_3$ отсасывают на мембранном фильтре и отбрасывают. Прозрачные фильтраты кипятят затем в 5-литровой круглодонной колбе из иенского стекла до тех пор, пока раствор, стоящий над выпавшим в осадок $(NH_4)_2U_2O_7$, не станет совершенно бесцветным. Для предотвращения сильных толчков колбу наполняют только наполовину и снабжают капиллярами для облегчения кипения. После охлаждения хорошо поддающийся отфильтровыванию $(NH_4)_2U_2O_7$ отсасывают и нагревают для удаления NH_3 в кварцевой чашке в течение 40 мин. при 400—500°. Остающуюся окись урана растворяют в небольшом количестве горячей свежеперегнанной азотной кислоты и твердую соль $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ доводят в чашке до кристаллизации. При растворении самого $(NH_4)_2U_2O_7$ выкристаллизовавшаяся соль $UO_2(NO_3)_2$ содержала бы значительную примесь NH_4NO_3. Эта примесь в значительной степени понизила бы растворимость $UO_2(NO_3)_2$ в эфире и, таким образом, вызвала бы при проведении третьего процесса очистки необходимость значительно большей затраты эфира. При подлежащей очистке соли весом 4 *кг* количество жидкости, которую необходимо обработать, достигает 110—120 *л*.

3. Экстрагирование эфирного раствора водой. Этот третий процесс идентичен с уже рассмотренным эфирным методом, применяемым для обогащения препарата в отношении содержания UX_1 (стр. 778, п. «а»). Поэтому при описываемом методе в водный слой снова переходят те же загрязняющие уран примеси, которые затем сопровождают UX_1 при его выделении по этому эфирному методу. Предварительно очищенная путем частичного осаждения урана (п. «д», 1) и путем осаждения гидроокисью железа (п. «д», 2) соль $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ подвергается дальнейшей переработке по методу, описанному в п. «а» (эфирный метод). Из остающихся, наконец, сравнительно небольших количеств урана (8—10 *г* $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) примеси удаляют путем осаждения аммиаком железа и растворения урана действием $(NH_4)_2CO_3$ по уже описанному (п. «д», 2) методу, но только с меньшим количеством реактива, соответствующим количеству урана. Полученный, наконец, $UO_2(NO_3)_2$ возвращают обратно в эфирные растворы, которые экстрагируют шесть раз, каждый раз таким количеством чистой воды, которое соответствует первоначально имевшейся фазе кристаллизационной воды. Таким путем будут вполне удалены те вещества, которые еще оказывали помеху при отделении UX_1 [3].

Обратное получение $UO_2(NO_3)_2$. Обратное получение $UO_2(NO_3)_2$ из эфирного раствора основывается на том факте, что как $(NH_4)_2U_2O_7$, так и комплексный карбонат урана-аммония нерастворимы в эфире. Эфирный раствор обрабатывают аммиаком или карбонатом аммония, для чего лучше всего воспользоваться сейчас же раствором комплексного карбоната урана, который осаждается при отделении UX_1 действием $Fe(OH)_3$. Затем отделяют бесцветный эфир и отгоняют его. Для обратного получения $UO_2(NO_3)_2$ весь уранат осаждают путем разложения карбоната кипячением, отсасывают его, прокаливают в кварцевой чашке и растворяют образовавшийся окисел урана в азотной кислоте. Другой способ заключается в первоначальном растворении ураната в азотной кислоте, кристаллизации $UO_2(NO_3)_2$, прокаливании последнего также в кварцевой чашке для разрушения образовавшегося наряду с нитратом уранила нитрата аммония и растворении остатка в азотной кислоте [3].

Литература. 1. Godlewski T., Philos. Mag. J. Sti., (6) 10, 45 (1905). 2. Crookes W., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A. 66, 409 (1900); Walling E., диссертация, Berlin, 1928, S. 17. 3. Erbacher O., Herr W., Wiedemann M., Z. anorg. Chem., 252, 282 (1944).

ИЗОТОП РАДИЯ ТОРИЙ X
ThX

(период полураспада 3,64 суток)

При осаждении без доступа двуокиси углерода материнского вещества—радиотория действием $Fe(OH)_3$ в растворе остается легкорастворимая гидроокись ThX*.

В наиболее чистом состоянии и с наибольшим выходом ThX может быть отделен от RdTh следующим путем. Слабоподкисленный соляной кислотой и содержащий некоторое количество железа раствор RdTh нагревают на водяной бане и осторожно пропускают над ним при встряхивании газообразный NH_3 до тех пор, пока все железо не будет осаждено, что можно заметить по хлопьевидной консистенции осадка. Большого избытка аммиака при этом следует

* При излучении γ-лучей, эквивалентном тому, которое испускают 10 *мг* радия после их прохождения через 5 *мм* свинца, можно сделать заключение о наличии 10^{-5} *г* RdTh и 10^{-7} *г* ThX.

строго избегать. Таким путем RdTh вместе с ThB и ThC окажутся адсорбированными на $Fe(OH)_3$, в то время как ThX, как и сама легко растворимая гидроокись радия, лишь в незначительной степени будут адсорбированы на большой поверхности гидроокиси железа и поэтому останутся в растворе. Если бы при этом не были устранены карбонаты и двуокись углерода, то ThX в виде труднорастворимого $RaCO_3$ адсорбировался бы на осадке.

Профильтрованную жидкость упаривают и ThX после удаления прокаливанием аммонийных солей снова растворяют в воде, а раствор отфильтровывают от выделившихся следов угля. Выход ThX достигает приблизительно 90%, а содержание RdTh в растворе остается меньшим 0,1%. Осадок Fe-RdTh для растворения еще во влажном состоянии обрабатывают на фильтре по каплям приблизительно 20%-ной соляной кислотой и, после того как раствор стечет в пробирку, фильтр промывают дестиллированной водой.

Литература. Paneth F., Ulrich C., in. C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. 3, 2. Hälfte, Dresden—Leipzig, 1926, S. 324; Erbacher O., см. Käding H., диссертация, Berlin, 1931, S. 19; Handb. d. anal. Chem., 3. Teil, Bd. IIa, Berlin, 1940; S. 441; Angew. Chem., 54, 490 (1941).

ИЗОТОП СВИНЦА РАДИЙ D
RaD

(период полураспада 22 года)

Из материнского вещества радия RaD (количество, находящееся в равновесии, соответствует по весу $1{,}3 \cdot 10^{-2}$) отделяют в две стадии:
а) при осаждении радия бромистоводородной кислотой RaD остается в растворе;
б) из 7%-ного по отношению к HNO_3 раствора RaD выделяется на аноде в виде двуокиси.

а) Осаждение радия бромистоводородной кислотой. Радий для отделения от него RaD (период полураспада 22 года) должен, для того чтобы образовалось достаточное количество этого вещества, постоять в течение достаточно продолжительного времени, после чего он переходит в $RaBr_2$. Образующийся при длительном стоянии карбонат должен быть предварительно превращен снова в бромид путем прибавления бромистоводородной кислоты (реакционный сосудик при этом должен быть покрыт) и выпаривания. $RaBr_2$ растворяют при нагревании на водяной бане в возможно малом количестве воды и путем прибавления концентрированной (48%-ной) бромистоводородной кислоты и охлаждения раствора его почти полностью осаждают. Раствор сливают с кристаллов и промывают последние еще раз по методу декантации концентрированной бромистоводородной кислотой. В этом случае растворы кислоты будут содержать весь RaD, RaE и полоний, но очень мало радия. Отделение становится еще более полным, если осажденные бромистоводородной кислотой кристаллы $RaBr_2$ после их промывания концентрированной бромистоводородной кислотой будут еще раз растворены в незначительном количестве воды и снова осаждены концентрированной бромистоводородной кислотой. В этом случае при упаривании объединенных растворов с бромистоводородной кислотой снова выделяется некоторое количество $RaBr_2$, с которого снова сливают жидкость.

б) Анодное выделение RaD. Раствор в бромистоводородной кислоте выпаривают досуха, бромид превращают путем многократного выпаривания с небольшим количеством азотной кислоты в нитрат и остаток растворяют в 7%-ной азотной кислоте (обычно для этого берут 1,5 *мл*) и подвергают электролизу между двумя отполированными электродами из листовой платины (8 *мм*×8 *мм*, см. ниже) током $3 \cdot 10^{-4}$ *а* при напряжении 4 *в* до тех пор, пока весь RaD не отложится на аноде в виде темной двуокиси. Это произойдет через несколько часов. Вращение сосуда с раствором во время электролиза ускоряет выделение двуокиси радия. Путем перегонки концентрированной азотной кислоты (D 1,35) над порошкообразным стекловидным мышьяковистым ангидридом в охлажденную льдом дестиллированную воду получают свежую азотистую кислоту и несколькими каплями этой кислоты смывают с анода $(RaD)O_2$. Если раствор RaD содержит оксалат, который иногда может образоваться при хранении в результате взаимодействия озона с пылью из воздуха, то на катоде происходит неполная разрядка ионов свинца, так как ионы оксалата легче разряжаются на аноде, чем ионы $(PbO_2)^{2-}$.

Формат 8 *мм*×8 *мм* для электродов, изготовленных из различных листовых металлов, для выделения радиоактивных препаратов нашел широкое распространение. Выделение на таких пластинках, а в данном случае также и обратное растворение, может быть осуществлено с весьма незначительными количествами жидкости. Для подобных операций очень подходящими оказались цилиндрические стеклянные сосуды емкостью 1,5 *мл*. Для более многочисленных радиохимических опытов полезно при-

обретать (в интересах постоянства соотношения величин) упомянутые пластинки и сосудики целыми сериями, а также изготовлять пластинки самостоятельно при помощи небольшого штамповочного приспособления.

Литература. а) Erbacher O., in Hahn O., Applied Radiochemistry, Ithaka, New York 1936, p. 102; Handb. d. anal. Chem. 3. Teil, Bd. IIa, Berlin, 1940, S. 430. б) Paneth F., Bothe W., в Tiede E., Richter F., Handb. d. Arbeitsmethoden in d. anorg. Chem. Bd. 2, 2 Hälfte, S. 1027; Erbacher O., Philipp K., Z. Phys., 51, 903 (1928); Z. phys. Chem., (A) 150, 214 (1930); Erbacher O., Handb. d. anal. Chem. 3. Teil, Bd. IIa, Berlin, 1940, S. 431; Angew. Chem., 54, 488 (1941).

ИЗОТОП СВИНЦА ТОРИЙ В ThB

(период полураспада 10,6 часа)

В атмосфере радиоактивного инертного газа торона дочерние продукты, так называемый активный осадок, осаждаются в виде положительно заряженных атомов «отдачи» на отрицательно заряженном благородном металле [1]. Из этих продуктов ThB+ThC могут быть переведены в раствор действием кислоты.

Создание атмосферы торона осуществляется лучше всего следующим путем. Чтобы получить возможно более продолжительно действующий источник торона для выделения активного осадка торона, действием $Fe(OH)_3$ осаждают в качестве носителя предшествующий торону радиоактивный изотоп того же ряда распада, отличающийся большой продолжительностью жизни, а именно RdTh, в форме, сохраняющей возможно бо́льшую поверхность, так что высокий процент непрерывно образующегося радиоактивного инертного газа будет также непрерывно самостоятельно улетучиваться из вещества в окружающее пространство. Такой годами «обильно излучающий эманацию» сухой препарат RdTh можно получить нижеследующим путем. RdTh очень медленно при непрерывном помешивании осаждают при обыкновенной температуре вместе с определенным количеством железа (см. ниже) из слабого раствора в соляной кислоте путем прибавления по каплям очень сильно разбавленного аммиака вплоть до незначительного избытка, и осадок после длительного отсасывания высушивают на воздухе. Сухие комочки $Fe(OH)_3$ затем смачивают в маленькой стеклянной чашечке несколькими каплями дестиллированной воды и во влажном состоянии измельчают стеклянным пестиком в порошок. После высушивания порошка $Fe(OH)_3$ при стоянии на воздухе этот препарат отличается эманационной способностью величиной около 90%, т. е. 90% всего образовавшегося количества торона диффундирует самостоятельно в окружающее пространство. При короткой продолжительности жизни торона (54,5 сек.) это количество должно быть признано весьма большим. Сухой порошок, наконец, осторожно наносят кисточкой в вытяжном шкафу на дно прибора, сделанное из листовой платины (рис. 298). Этот прибор

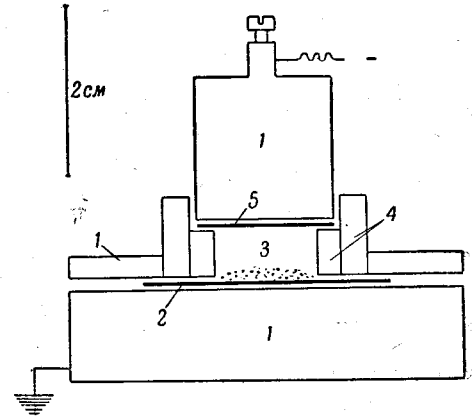


Рис. 298. Устройство для выделения ThB и ThC из торона.

1—латунные части; *2*—платиновая пластинка; *3*—препарат RdTh; *4*—изолирующее стеклянное кольцо; *5*—золотая пластинка для улавливания ThB и ThC.

удобен для получения с хорошим выходом препарата ThB+ThC. Для торона с малой продолжительностью жизни изоляция от внешнего пространства в приборе вполне достаточна; особая герметичность при этом не нужна. Золотой лист кладут у отрицательного полюса батареи, причем для большей надежности по пути включают водяное сопротивление. Активный осадок концентрируется с хорошим выходом на золотом листе и может быть снова окончательно смыт с него в невесомом количестве азотной кислотой. Наоборот, при применении листовой платины растворение активного осадка не является полным. Если желательно концентрировать активный осадок на меньшей поверхности или на конце проволоки, то вместо золотой пластинки применяют стеклянный кружок с соответствующим отверстием и при надобности это отверстие покрывают пластинкой из желаемого металла или просовывают через него проволоку, прикрепленную к соответствующему зажимному приспособлению, связанному с отрицательным полюсом.

Содержание железа в препаратах RdTh. Для сухого препарата RdTh, обнаруживающего высокую эманацию, оптимум содержания железа, как и для препаратов радия [3], отличающихся высокой эманацией, может характеризоваться соотношением атомов железа к радию, равным 50—75 : 1, причем к радию приравниваются эквиваленты излучения γ-лучей элементом RdTh (пропущенные через 5 *мм* свинца). При меньшем содержании железа в результате действия лучей происходит увеличение частиц препарата и вместе с тем ухудшение его способности испускать эманацию, т. е. выделять торон. При более значительном содержании железа диффузионный путь торона (54,5 сек.) становится слишком большим и благодаря этому способность испускания эманации уменьшается.

Однако в то же время в результате распада RdTh (1,9 года) само собой наступает длительное увеличение соотношения Fe : RdTh. Наконец, через несколько лет станет необходимым, чтобы препарат, который постепенно сделался слишком слабым, был подкреплен путем дополнительной установки второго препарата надлежащей силы и т. д. Это досадное обстоятельство может, однако, быть устранено тем, что избыток железа в виде роданида подвергается экстрагированию эфиром. Этот метод очень прост, и обусловленный им эффект разделения может быть при применении твердо установленных объемов растворов соляной кислоты и эфира заранее установлен на неактивном железе аналитическим путем.

Препарат растворяют в разбавленной соляной кислоте, а железо переводят в $Fe(CNS)_3$ добавлением водного раствора избытка NH_4SCN и сделавшееся таким образом слишком большим количество железа удаляют путем экстрагирования эфиром. Это экстрагирование эфиром должно в зависимости от желаемой степени разделения быть повторено большее или меньшее число раз. Небольшие количества RdTh, перешедшие в эфир, могут быть в еще большей степени экстрагированы при помощи менее сильно разведенной соляной кислоты. Правда, при этом некоторое количество железа будет возвращено в раствор. Из соединенных водных растворов роданида остаток железа затем при добавлении аммиака подвергают осаждению вместе со всем количеством RdTh, после чего осадок отсасывают и промывают. После растворения в разбавленной соляной кислоте следует осаждение препарата указанным выше образом в форме, обладающей высокой эманационной способностью [4]. По этому методу железо может быть полностью отделено, и таким образом получают RdTh, совершенно не содержащий носителя, как это уже было осуществлено для изотопного UX_1 (см. стр. 789, метод «в») [5].

Литература. 1. Elster J., Geitel H., Phys. Z., 3, 305 (1902). 2. Erbacher O., Angew. Chem., 54, 489 (1941). 3. Hahn O., Heidenhain J., Ber. dtsch. chem. Ges., 59, 284 (1926). 4. Erbacher O., Radoch G., Naturwiss., 32, 37 (1944). 5. Erbacher O., Herr W., Wiedemann M., Z. anorg. Chem., 252, 285 (1944).

ИЗОТОП ВИСМУТА РАДИЙ E
RaE

(период полураспада 5,00 суток)

Из 0,1 н. по отношению к HCl раствора материнского вещества радия D может быть электрохимически выделен RaE (и полоний). Это выделение может быть осуществлено либо на никеле, при нагревании, либо (лучше) при обыкновенной температуре на насыщенной водородом платине, в то время как RaD лишь в незначительной степени адсорбируется на металле.

I. ОТДЕЛЕНИЕ НА НИКЕЛЕ

Выпаренный с соляной кислотой $(RaD)Cl_2$ растворяют в 0,1 н. HCl и в горячем растворе в течение около 2 час. вращают свежеотполированную никелевую пластину, величина которой соответствует объему раствора, поддерживаемому на постоянном уровне добавлением по каплям воды (так, например, при 1,5 *мл* величина пластинки равна 8×8 *мм*). В заключение пластинку промывают, обрызгивая ее дестиллированной водой.

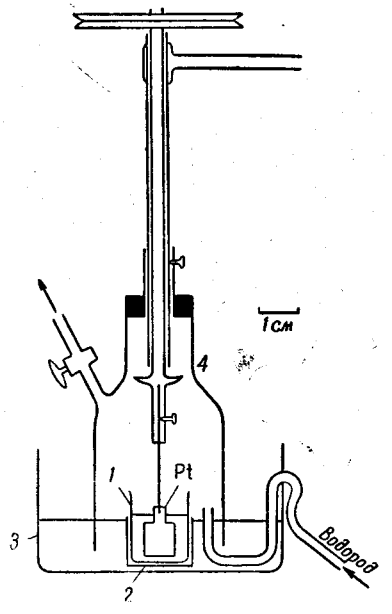
Примеси, которые могут содержаться в растворе, оказывают помехи при этом методе в гораздо меньшей степени, чем при методе II. Недостатком его является единственно только высокая реакционная способность металлического никеля, служащего носителем. Это обстоятельство служит причиной быстро наступающей коррозии и благодаря этому также и уменьшения интенсивности лучей, испускаемых осадившимися радиоактивными атомами. Кроме того, при растворении осевших на пластинке веществ, содержащих различные радиоактивные атомы, одновременно растворяется и металл, служащий носителем, благодаря чему становится невозможным получение чистого раствора, содержащего радиоактивные атомы. Таким образом, препарат RaD оказывается загрязненным примесью перешедшего в раствор металла, служащего носителем.

II. ОТЛОЖЕНИЕ НА ПЛАТИНЕ, НАСЫЩЕННОЙ ВОДОРОДОМ

Для проведения этого метода оказалась весьма пригодной простая установка, изображенная на рис. 299.

Взятый в реакцию в виде хлорида RaD растворяют в 1,5 *мл* 0,1 н. HCl и стеклянную чашечку *1* с раствором RaD устанавливают в стаканчик *2*, укрепленный в середине чашки с водой *3*, служащей жидкостным затвором. Эта чашка установлена на подвижном столике. Затем сосуд покрывают стеклянной пластинкой, снабженной отверстием, и через это замкнутое пространство непрерывно пропускают над раствором водород из баллона. Промывание газа является излишним. После насыщения

раствора водородом (приблизительно через $^3/_4$ часа) пластинку убирают и, подняв чашечку, при помощи подъемного столика опускают в раствор закрепленную в вращающийся винтовой зажим охлажденную и затем заново отшлифованную платиновую пластинку ($8\times8\times0{,}05$ *мм*) и вращают в течение 2—3 час. эту пластинку под подвижным стеклянным колпаком *4*. Затем, продолжая еще пропускание водорода, пластинку путем медленного опускания столика извлекают из раствора, установленного на столике, после чего ее хорошо промывают.



Р и с. 299. Электрохимическое отделение радия Е.

1—стеклянная чашечка для вещества; *2*—стаканчик; *3*—чашка с водой, замыкающей выход газа; 4—стеклянный колпак.

Это промывание дестиллированной водой для удаления с пластинки приставшего к ней раствора не вызывает растворения осадка, содержащего радиоактивные изотопы (в особенности атомов RaE и наряду с последними небольшого количества атомов RaD). Этот осадок растворяют действием горячей концентрированной азотной кислоты и раствор выпаривают досуха, а остаток переводят путем упаривания с каплей 25%-ной соляной кислоты в хлориды. При повторении процесса отделения после добавления около 0,1 *мг* $PbCl_2$ снова такое же незначительное количество присутствующих в жидкости ионов свинца окажется адсорбированным на пластинке металла, благодаря чему все количество RaD останется в растворе, а на пластинке окажется адсорбированным RaE без примеси других радиоактивных атомов.

Литература. I. v. Lerch F., Ber. Wien. Akad., **115**. II a, 197 (1906); Ann. Phys., (4) **20**, 345 (1906); Meitner L., Phys. Z., **12**, 1096 (1911); Curie I., J. chim. phys., **22**, 471 (1925); McHutchison J. P., J. Phys. Chem., **30**, 925 (1926); Erbacher O., Philipp K., Z. Phys., **51**, 309 (1928); Z. phys. Chem., (A) **150**, 214 (1930).

II. Erbacher O., Z. phys. Chem., (A) **156**, 146 (1931).

ИЗОТОП ВИСМУТА ТОРИЙ С ThC

(период полураспада 60,5 мин.)

Из 0,1 н. по отношению к HCl раствора материнского вещества тория B (период полураспада 10,6 час.), к которому для понижения его адсорбции добавлен 1 *мг* $PbCl_2$, электрохимически отделяют ThC на никеле при нагревании (I), либо (лучше) при обычной температуре на насыщенной водородом платине (II), между тем как ThB адсорбируется на металле лишь в незначительной степени. В принципе оба эти метода идентичны с методом получения предыдущего препарата RaE, однако метод II является более простым.

I. ОТДЕЛЕНИЕ НА НИКЕЛЕ

ThB, разбавленный для понижения ионной адсорбции приблизительно 1 *мг* $PbCl_2$, растворяют в 1,5 *мл* 0,1 н. HCl и из этого раствора проводят, как было указано при описании метода получения RaE, отделение ThC на никеле.

ThC не удается вполне осадить даже при длительном отделении, так как в связи с коротким периодом его полураспада уже в течение процесса отделения выделенные количества все время подвергаются дальнейшему распаду и в соответствии с этим образуются из ThB новые количества ThC.

II. ОТДЕЛЕНИЕ НА ПЛАТИНЕ, НАСЫЩЕННОЙ ВОДОРОДОМ

При отделении RaE (см. выше) по этому методу было необходимо для насыщения платины водородом проводить насыщение им раствора RaD путем пропускания через раствор водорода в замкнутом пространстве, так как при непосредственном пропускании газа в раствор могли наступить в результате разбрызгивания раствора потери ценного RaD и вместе с тем длительное радиоактивное отравление. При ThB, отличающемся незначительной продолжительностью жизни, оба названных соображения не имеют существенного значения, почему и метод отделения может быть упрощен, как указано ниже.

С активированной тороном золотой или платиновой пластинки в раствор переводят горя-

чей азотной кислотой ThB+ThC. К раствору добавляют около 1 *мг* $PbCl_2$, выпаривают его досуха, кипятят для удаления HNO_3 с небольшим количеством соляной кислоты и, наконец, растворяют в 1,5 *мл* 0,1 н. раствора HCl. В раствор подвешивают снабженную стержнем прокаленную и свежеотполированную платиновую пластинку размером 8×8×0,05 *мм* и через раствор пропускают из цилиндра водород при помощи тонкой, у конца немного вытянутой кверху стеклянной трубочки. Выделение пузырьков газа заменяет перемешивание раствора.

Продолжительность выделения, превышающая 90 мин. по причинам, изложенным при описании метода I, бесцельна и не может повысить выход выделившегося ThC, превышающий половину ожидаемого количества. Ввиду того что количество одновременно осаждающегося ThB имеет порядок величины всего 0,1%, полученный путем растворения в соляной кислоте чистый раствор ThC может быть применен также и для проведения опытов, продолжающихся несколько часов. При этом в данном случае имеется преимущество удобного измерения γ-излучения по сравнению с RaE.

Литература. I. См. литературу к описанию метода получения RaE.

II. Erbacher O., Z. phys. Chem., (A) **156**, 148 (1931).

ПОЛОНИЙ

Po

(период полураспада 140 суток)

Полоний отделяют от его материнских элементов RaD и RaE путем осаждения на серебре из слабого солянокислого раствора или (лучше) путем электрохимического отделения на золоте из раствора хлористоводородной тиомочевины или, наконец, путем электрохимического осаждения на насыщенной водородом платиновой пластинке из соляной кислоты, содержащей некоторое количество висмута. Чтобы получить раствор RaD в чистом виде, следует предпочесть предварительное отделение RaE и полония из соляной кислоты на насыщенной водородом платине. После растворения кислотой обоих сортов атомов можно затем проводить отделение полония.

I. ОТДЕЛЕНИЕ НА СЕРЕБРЕ

RaD, переведенный путем многократного выпаривания с соляной кислотой в хлорид, растворяют в соляной кислоте. Чтобы не образовывался псевдоколлоидный полоний, раствор должен иметь по отношению к HCl по меньшей мере 1,10 н. концентрацию. В связи с тем, что серебро превращается на поверхности под влиянием образующегося при действии α-частиц озона в перекись серебра, а в последнюю оказывается включенным и полоний в виде смешанных кристаллов без перехода в раствор в соляной кислоте, содержание в растворе соляной кислоты может быть сколь угодно высоким. Затем в растворе вращают при обычной температуре и при нагревании приблизительно в продолжение 2 час. свежепрокаленную и затем отполированную пластинку серебра. Размер пластинки должен соответствовать объему раствора; обычно он равен 8×8 *мм* при объеме раствора 1,5 *мл*. Полоний осаждается полностью на перекиси серебра, образовавшейся на поверхности в результате действия α-излучения. После этого пластинку промывают дестиллированной водой. В растворе остаются RaD и RaE.

При значительных количествах полония рекомендуется проводить отделение его при нагревании, так как при этом образование перекиси серебра протекает гораздо медленнее и вследствие этого предотвращается полное превращение поверхности серебра в перекись до того, как весь полоний будет иметь возможность внедриться в металлическое серебро.

При этом методе небольшие количества серебра переходят в раствор. Чтобы удержать от перехода в раствор RaD, следует, как было уже выше указано, сначала с помощью 0,1 н. HCl отделить от RaD полоний вместе с RaE на насыщенную водородом платиновую пластинку (см. метод II получения RaE). После растворения кислотой (для отделения от платины) обоих изотопов полоний может быть осажден на серебре.

Могущие содержаться примеси обычно затрудняют этот хороший метод разделения в меньшей степени, чем при методе III. Недостатки те же самые, которые уже были упомянуты при отделении RaE на никеле (реакционная способность металла, служащего для отделения). В частности, внедрение полония в структуру перекиси серебра имеет своим последствием сильное укорочение времени излучения полония.

II. ВЫДЕЛЕНИЕ НА ЗОЛОТЕ

Хлориды, содержащие радиоактивные сорта атомов, растворяют небольшим количеством 1 н. HCl при непродолжительном нагревании, и затем при обычной температуре к раствору добавляют девятикратный объем 1 *M* раствора тиомочевины, который подкислен до 1 н. концентрации по отношению к HCl для повышения давления растворения путем образования комплексного соединения золота. В этот раствор погружают свежеотполированную пластинку золота (8×8 *мм* при объеме раствора 1,5 *мл*), которую вращают в этом растворе. После выделения пластинку золота извлекают из раствора и тотчас же, еще до высыхания приставшего к ней раствора, ее промывают путем перемешивания с водой. Количество RaE, выделившегося на золоте в результате адсорбции ионов одновременно с полонием, незначительно. Оно может

быть окончательно удалено путем повторения процесса отделения.

Недостаток этого метода заключается в том, что при этом может выделиться не более чем одноатомный слой полония, который по своему максимальному количеству при размере отполированной пластинки золота 8×8×0,05 *мм* соответствует лишь 3,5 *мг*-эквивалента радия. Если в растворе будет содержаться более значительное количество полония, то его полное отделение может быть проведено лишь при применении соответственно более значительной поверхности золота или же путем дальнейшего отделения. Следует заметить, что раствор хлористоводородной тиомочевины при стоянии в течение нескольких суток под влиянием излучения постепенно разлагается. Проведенные в таком растворе процессы отделения не протекают в таких случаях до конца.

Этот метод предоставляет, таким образом, возможность полного отделения полония от RaE, но для выделения значительных количеств полония и для концентрирования их на небольшой поверхности он является непригодным. В таких случаях рекомендуется пользоваться описываемым ниже методом III. Этот метод обусловливает, правда, не столь полное отделение RaE, который к тому же в этом случае должен быть разбавлен примесью неактивного висмута, но он зато обеспечивает отделение любых количеств полония и, кроме того, дает возможность сильно концентрировать полоний на самой малой поверхности.

III. ОТДЕЛЕНИЕ НА ПЛАТИНЕ, НАСЫЩЕННОЙ ВОДОРОДОМ

Хлориды радиоактивных элементов растворяют в 12%-ной HCl, содержащей 0,1 *мг* висмута и, как уже было указано при описании метода II синтеза RaE, над раствором в замкнутом пространстве непрерывно пропускают при обычной температуре водород из баллона. После насыщения (приблизительно через $^3/_4$ часа) в раствор погружают прокаленную и после этого свежеотполированную платиновую пластинку (обычный размер 8×8 *мм* при объеме раствора 1,5 *мл*) и, продолжая пропускание над раствором водорода, эту пластинку вращают в продолжение около 3 час. После отделения платиновую пластинку медленно извлекают из раствора. При этом на ней практически не остается смачивающей ее жидкости, в особенности если одним из ребер пластинки слегка прикоснуться к внутренней стороне стеклянного сосуда. Дело в том, что при промывании пластинки в этом случае часть отложившегося полония могла бы быть снова переведена в раствор. При указанных условиях отделения вместе с полонием на платиновой пластинке окажутся осажденными около 2% Bi—RaE, количества которых путем повторения отделения после добавления нового количества висмута соответственно могут быть снижены.

При желании получить полоний в сильно концентрированном виде применение незначительной поверхности платиновой пластинки по отношению к объему раствора потребует, разумеется, затраты соответственно более продолжительного времени.

Литература. I. Erbacher O., Z. phys. Chem., (A) **165**, 421 (1933); Marckwald W., Ber. dtsch. chem. Ges., **38**, 593 (1905); Curie I., J. chim. phys., **22**, 471 (1925); Escher-Desrivières J., Ann. chim., (10) **5**, 251 (1926); Erbacher O., Philipp K., Z. Phys., **51**, 309 (1928); Z. phys. Chem., (A) **150**, 214 (1930).

II, III. Erbacher O., Naturwiss., **20**, 391 (1932).

ИСКУССТВЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Выход искусственных радиоактивных элементов зависит как от количества исходного неактивного вещества, подлежащего облучению, так и от интенсивности и продолжительности облучения. При постоянном источнике лучей, например при радиево-бериллиевом источнике излучения нейтронов, при помощи которого могут быть получены все описанные ниже искусственные элементы, образование нового элемента протекает вполне аналогично образованию естественного радиоактивного элемента с незначительной продолжительностью жизни из материнского вещества, отличающегося большой продолжительностью жизни. Таким образом, при продолжительности облучения, равной одному периоду полураспада, получают 50% всего количества, которое могло бы быть получено теоретически, при продолжительности облучения, равной двум периодам полураспада—75% и т. д.

РАДИЕВО-БЕРИЛЛИЕВЫЙ ИСТОЧНИК НЕЙТРОНОВ

Получение превосходного источника излучения нейтронов с применением радия осуществляется следующим путем.

Раствор 100 *мг* радия в соляной кислоте выпаривают досуха, добавляют точно необходимое для растворения при обычной температуре количество дестиллированной воды и к этому концентрированному раствору добавляют 500 *мг* бериллия в виде тончайшего порошка, просеянного через сито с 12 300 отверстиями на 1 $см^2$ и с помощью стеклянного пестика размешивают смесь в равномерную пасту. Эту пасту высушивают, оставив ее стоять при частом перемешивании в вытяжном шкафу. Затем в течение 30 мин. смесь нагревают на

водяной бане, растирают ее в порошок и, наконец, выдерживают в течение 30 мин. в сушильном шкафу при 150°. После нового измельчения порошок всыпают в стеклянную трубочку из тюрингского стекла и запаивают. Необходимо полнейшее исключение доступа влаги, так как не исключена опасность взрыва через короткое время благодаря образованию гремучего газа. Из осторожности рекомендуется поместить стеклянную трубочку в тонкостенную никелевую гильзу, снабженную навинчивающимся никелевым колпачком. На нем имеется ушко с ниткой для безопасного обращения с препаратом.

Полученный указанным путем радиевый источник нейтронов дает постоянную величину выхода нейтронов. Этот выход является на 10% меньшим по сравнению с источником нейтронов, изготовленным путем помещения радона в трубочку, наполненную бериллием, в которой вследствие газообразной природы радона обеспечено равномерное смешивание с порошком бериллия всех элементов, излучающих α-лучи при взаимодействии (при перечислении излучений радия и радона на одинаковые эквиваленты излучения γ-лучей).

Литература. Erbacher O., Philipp K., Z. Chem., (A) **176**, 175 (1936).

РАДИОАКТИВНЫЕ ГАЛОГЕНЫ

$^{128}_{55}J$ $^{80}_{35}Br$ $^{38}_{17}Cl$

(периоды полураспада 25, 18,5, 37,5 мин.)

Особенно тщательно очищенные органические галогенные соединения C_2H_5J, соответственно C_2H_5Br, соответственно $C_2H_4Cl_2$ подвергают облучению медленными нейтронами и затем отделяют образовавшиеся радиоактивные ионы галогенов.

$$[^{127}_{53}J(n,\gamma)^{128}_{53}J;\ ^{79,81}_{35}Br(n,\gamma)\ ^{80}_{35}Br;\ ^{37}_{17}Cl\ (n,\gamma)\ ^{38}_{17}Cl]$$

Эти ионы выделяют, либо экстрагируя их встряхиванием с водой с последующим обратным удалением растворенных в воде небольших количеств органических галогенных соединений бензолом, либо путем адсорбции галогенных ионов на угле и обратной десорбции их кипячением с водой в присутствии порошка платины и водорода. Для получения высококонцентрированного сильно активного иода вещество, содержащее радиоактивные ионы иода, встряхивают с адсорбирующим углем и возгоняют в кварцевую трубку. Продукт возгонки, химическая природа которого не является еще точно известной, растворяют в разбавленном аммиаке и отгоняют NH_3 в присутствии порошка платины и водорода.

При всех трех приведенных ниже методах отделения (I, II и III) необходимо проводить предварительную очистку органических галогенных соединений от галогенов в свободной, соответственно ионизированной форме путем экстрагирования при помощи суспензии мелкораздробленного серебра, соответственно, путем встряхивания с водой высокой очистки.

Изготовление суспензии серебра. 0,2 н. раствора $AgNO_3$ обрабатывают избытком 0,1 н. раствора KOH, затем при помешивании добавляют избыток H_2O_2, кипятят, после оседания декантируют и многократно промывают осадок по методу декантации дестиллированной водой. Весьма желательно присутствие в едком кали нескольких миллиграммов силиката натрия, либо попавших в результате извлечения из стекла при продолжительном стоянии раствора в стеклянной посуде, либо добавленных к свежеприготовленному раствору едкого кали. Эта примесь способствует образованию тонкого черного осадка со значительной поверхностью в результате защитного действия адсорбированного силиката.

Получение воды высокой степени очистки. Обычную дестиллированную воду перегоняют еще 3 раза, сначала с добавлением $KMnO_4$, затем с добавлением $Ba(OH)_2$ и, наконец, с добавлением H_2SO_4.

Очистка органического галогенного соединения. Из примененного органического галогенного соединения сначала должен быть устранен весь свободный галоген в элементарной и ионизированной формах. Бумажные фильтры, применяемые для этой цели, путем трехкратного пропускания через них кипящей дестиллированной воды предварительно хорошо очищают от ионов галогенов и затем высушивают в воронках в сушильном шкафу, после чего им дают охладиться. Незначительное содержание галогенов в фильтрах объясняется тем, что при их изготовлении из них извлекают растворимые минеральные вещества с прибавлением к воде соляной и фтористоводородной кислот. Чтобы по возможности избежать разложения органических галогенных соединений, главным образом иодистого этила, под влиянием действия света, все операции, при которых соединение может без защиты подвергнуться действию света, проводят в темном

помещении при красном освещении. В данном случае свежеперегнанный иодистый этил, бромистый этил или хлористый этилен хорошо встряхивают для удаления элементарного галогена с некоторым количеством водной суспензии мелкораздробленного серебра, отфильтровывают через сухой фильтр с черной полоской, затем для полного вытеснения ионов галогена встряхивают в делительной воронке еще 3 раза в течение 30 сек. каждый раз со 100 *мл* или с большим количеством дестиллированной воды, после чего фильтруют через сухой фильтр с черной полоской в зачерненную снаружи лаком склянку и в заключение путем пропускания при помешивании через подводящую газ трубку в течение нескольких минут азотом вытесняют из галогенида воздух и склянку закрывают в токе газа.

I. ОТДЕЛЕНИЕ ПУТЕМ ВСТРЯХИВАНИЯ С ВОДОЙ

Для облучения склянку, содержащую приблизительно 20 *мл* очищенного органического галогенного соединения, устанавливают на 1 час или на более продолжительный срок в соответствующее углубление в парафиновом блоке, в котором в другом углублении находится источник нейтронов. Парафин замедляет движение нейтронов. После облучения органическое галогенное соединение вливают в делительную воронку, в которой находятся 20 *мл* воды высокой степени очистки, и встряхивают в этой воронке смесь в течение 1 мин. Затем после полного сливания галогенного соединения воду переливают в делительную воронку, содержащую 30 *мл* бензола («для анализа»), после чего встряхивают в течение 30 сек., и воду переводят во вторую делительную воронку, содержащую 30 *мл* бензола, и встряхивают в течение 30 сек. и т. д. После того как в результате четырехкратного встряхивания с бензолом находившееся в воде в растворенном состоянии органическое галогенное соединение будет удалено, вода будет практически содержать лишь радиоактивный галоген.

В результате взаимной растворимости воды и бензола 2,1 *мл* воды содержится в 1 *л* бензола и 0,82 *мл* бензола—в 1 *л* воды. Таким образом, при четырехкратном встряхивании каждый раз с 30 *мл* бензола 0,28 *мл* воды оказываются утраченными; это составляет 1,4% от 20 *мл* воды, в которых в свою очередь содержится 0,016 *мл* растворенного бензола. Вся операция, начиная от прекращения облучения органического галогенного соединения до отделения конечного водного раствора радиоактивного галогена, занимает менее 10 мин.; однако и этот срок имеет некоторое значение в связи с сравнительно коротким периодом полураспада радиоактивных галогенов.

20 *мл* воды высокой степени очистки содержат после проведения описанного метода для иода около 20%, для брома около 60% и для хлора свыше 60% общего количества образовавшихся благодаря облучению нейтронами и не связанных более с содержавшими их молекулами атомов радиоактивных галогенов. Ввиду того что в полученном растворе присутствие галогена не обнаруживается химическим путем, можно считать, что концентрация радиоактивных галогенов по сравнению с количеством галогенов в исходном материале оказывается повышенной, по меньшей мере в $2{,}4 \cdot 10^6$ раза. Для брома этот коэффициент составляет 10^{16}. Это означает, что из громадного числа облученных неактивных атомов брома (21 *г*) по этому методу окажется выделенным в количественном отношении больше радиоактивных (10^{-15} *г*), чем неактивных атомов брома. Они после описанных процедур окажутся в виде ионов, растворенных в воде высокой степени очистки.

Уменьшение выхода при этом методе в направлении от хлора к иоду находится в полном соответствии с наблюдаемым в том же направлении повышением адсорбции анионов хлора, брома и иода на поверхности стекла, вследствие которой они поглощаются из водного раствора. При далее описанном методе II, наоборот, как раз адсорбируемость ионов галогенов на таких адсорбентах, как уголь, используется для отделения радиоактивных галогенов от органических галоидных соединений. Как и можно было ожидать, достигаемые при этом методе выходы радиоактивных галогенов для отдельных галогенов имеют по своей величине обратную последовательность по сравнению с последовательностью, характерной для выходов, достигаемых по методу I.

II. ОТДЕЛЕНИЕ ПУТЕМ АДСОРБЦИИ НА УГЛЕ И ДЕСОРБЦИИ ГОРЯЧЕЙ ВОДОЙ

Для этой цели применяют «кровяной уголь в порошке Кальбаума», который предварительно очищают, освобождают от присутствия в нем газов и насыщают азотом.

Очистка угля для адсорбции. Путем многократного кипячения в постоянно возобновляемой дестиллированной воде и отсасывания последней в еще горячем виде по возможности удаляют растворимые в воде загрязняющие примеси. После того как в фильтрате больше не будет появляться при добавлении $AgNO_3$ ни малейшего помутнения, уголь еще несколько раз подвергают кипячению с водой и, наконец, обрабатывают на нуче спиртом и отсасывают досуха. Часть угля, просеивающаяся через бронзовое сито с 12 300 отверстиями на 1 $см^2$, откладывают в качестве запаса.

Удаление из угля газов и насыщение его азотом. Во время облучения 20 *мл* очищенного органического галогенного соединения (см. метод I) около 8 *мг* из упомянутого выше запаса угля нагревают на песчаной бане в короткой согнутой стеклянной трубочке диаметром около 10 *мм* с двумя притертыми пробками приблизительно

до 160°. Пришлифованная муфта обеспечивает через ватный тампон и через трехходовой кран присоединение трубки к водоструйному насосу и одновременно к закрытому манометру. Другая пришлифованная муфта присоединена к трехходовому крану, который с одной стороны соединен со стальным баллоном, содержащим азот, а с другой стороны—с внешним пространством. При помощи этой установки из трубки, содержащей уголь, три раза медленно откачивают воздух и через некоторое время ее медленно наполняют азотом, после чего, убрав песчаную баню, дают трубке охладиться в токе

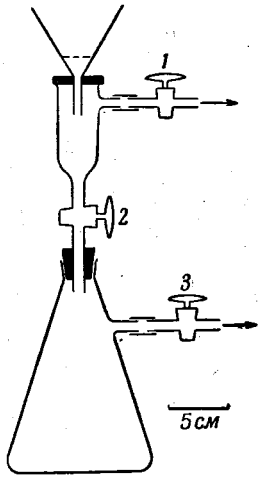


Рис. 300. Выделение радиоактивного галогена путем адсорбции на угле.
1, 2, 3—краны.

азота. Незадолго до окончания облучения органического галогенного соединения от трубки, содержащей уголь, отключают пришлифованную муфту, соединенную с насосом. При этом внешний край шлифа трубки должен всегда быть очищен от смазки, чтобы при высыпании уголь не застрял на этой смазке.

Отделение радиоактивного галогена от нерадиоактивного. После облучения склянку, которая содержит органическое галогенное соединение, осторожно открывают в токе азота, пересыпают уголь при постукивании из трубки в склянку и последнюю хорошо закрывают в токе азота. После этого склянку сильно встряхивают в течение 1 мин. рукой и, открыв ее, выливают все ее содержимое в фарфоровый нуч Гирша (рис. 300). На плоскопараллельной отшлифованной пластинке фарфорового сита лежит фильтр с голубой полоской диаметром 1,8 *см*, предварительно 3 раза промытый кипящей дестиллированной водой и затем еще 2 раза—спиртом. Кран *1* закрывают, кран *2* (смоченный дестиллированной водой) и кран *3* открывают, насос приводят в действие. Когда органическая жидкость прососется через фильтр, тотчас же открывают кран *1* и закрывают краны *2* и *3*, после этого на середину фильтра выливают 1 *мл* абсолютного спирта и затем снова отсасывают фильтр с находящимся на нем углем в течение еще 30 сек. досуха. Радиоактивный галоген будет после этого содержаться в адсорбированном состоянии на угле.

Получение водного раствора радиоактивного галогена. Адсорбированный на угле галоген переводят в водный раствор. Уголь вместе с фильтром помещают в 10 *мл* воды высокой очистки, в которой находится около 0,2 *г* платины в порошке (опилок толстой платиновой проволоки, просеянных через сито с 12 300 отверстиями на 1 *см*^{2}) и в которую перед этим уже в течение нескольких минут пропускался водород. Раствор непрерывно перемешивают трубкой для подводки газа. Образующийся на платине активный водород является причиной того, что радиоактивный галоген находится в растворе всегда в виде иона с отрицательным зарядом. После четырехминутного перемешивания при обычной температуре раствор сильно нагревают до кипения; на это потребуется затрата еще одной минуты. После этого горячий раствор тотчас же профильтровывают при незначительном отсасывании через «особо твердый» фильтр Шлейхера и Шюлля № 602. Предварительно фильтр промывают три раза горячей обычной дестиллированной водой, а затем один раз водой высокой очистки. Уголь и порошок платины смывают затем водой высокой очистки обратно в стаканчик и после доведения объема жидкости до 10 *мл* через жидкость снова пропускают при помешивании водород, на этот раз нагревая тотчас же до кипения. Второй раствор, так же как и прежде, фильтруют и добавляют к первому раствору. При помощи этого метода, требующего затраты, считая от конца облучения, лишь немногим больше 10 мин., адсорбированный первоначально на угле радиоактивный галоген оказывается в большей своей части растворенным в воде.

Из общего количества образовавшихся в результате облучения нейтронами и выброшенных из молекул атомов радиоактивного галогена по методу II получают в 20 *мл* воды высокой очистки иода около 40%, брома более 30% и хлора менее 30%. Радиоактивные

иод, бром, соответственно, хлор содержатся также и в водных растворах, полученных по методу II в невесомых и невидимых количествах. Характер всех реакций, обнаруживающих отсутствие галогенов, доказывает, как и при методе I, повышение концентрации радиоактивного галогена по отношению к количеству исходного галогенного материала, измеряемое коэффициентом, равным по меньшей мере $2{,}4 \cdot 10^6$.

III. ОТДЕЛЕНИЕ ПУТЕМ АДСОРБЦИИ НА УГЛЕ И ПУТЕМ ВОЗГОНКИ НА КВАРЦ

Для некоторых медико-биологических случаев применения $^{128}_{53}J$ необходимо иметь весьма сильные препараты, растворенные в самых малых объемах воды, так как в этих случаях обычно приходится инъицировать 1 *мл* водного раствора и при этом считаться с весьма значительным распределением активности по организму и многочасовой продолжительностью опыта. Ввиду того, что очень сильный препарат можно получить только путем облучения большого количества иодистого этила, то для отделения по методу I или II потребовалось бы очень значительное количество воды, которое при периоде полураспада, равном 25 мин., могло бы быть подвергнуто упариванию до необходимого в данном случае небольшого объема слишком медленно. В таких случаях очень подходящим оказался нижеследующий метод обогащения раствора радиоактивным веществом.

После очистки (см. стр. 798—799) 0,5 *л* иодистого этила (соответственно 790 *г* иода) и вытеснения воздуха путем пропускания азота при помешивании трубкой, подводящей газ, склянку закрывают корковой пробкой с отверстием, через которое введена прочная запаянная на нижнем конце трубка из обычного стекла (диаметром 15 *мм* и с толщиной стенок 1,0 *мм*). Трубку погружают в иодистый этил на такую глубину, чтобы насыпанная в нее смесь радия с бериллием, являющаяся источником испускания нейтронов, находилась в середине объема жидкости. Склянку устанавливают в соответствующем углублении. После облучения в течение одного часа в склянку, в которой производится облучение, переносят в токе азота около 100 *мг* очищенного по методу II и насыщенного азотом адсорбционного угля. Склянку затем закрывают пробкой и в течение около 5 мин. сильно встряхивают. Уголь отсасывают на небольшом очищенном сухом фильтре с черной полоской диаметром 2,8 *см* и в течение 15 сек. высушивают током азота досуха. Затем адсорбированный иодистый этил как можно лучше смывают с угля путем перемешивания угля вместе с фильтром в небольшом количестве абсолютного спирта; уголь после этого еще раз отсасывают в течение короткого времени на том же фильтре и затем быстро высушивают, отжимая фильтр с углем между несколькими слоями чистой фильтровальной бумаги. После этого уголь переносят в половину фарфоровой лодочки *4* и эту половину лодочки помещают, как показано на рис. 301, в кварцевую трубку *2* (длиной 20—30 *см* при толщине стенок 2 *мм*); во избежание могущих возникнуть воздушных вихрей присоединяют стеклянную вытяжную трубу *3* и затем нагревают конец трубки, в котором помещена лодочка *4*, паяльной горелкой, питаемой смесью светильного газа с воздухом в течение 10 мин. до 1150°. Распыление угля в результате слишком внезапного выделения газов необходимо предотвращать путем медленного нагревания. Радиоактивный иод практически полностью осаждается на кварцевой

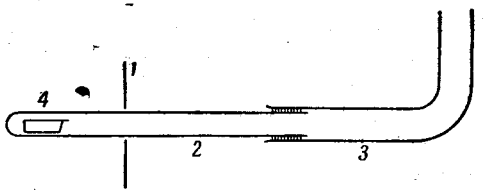


Рис. 301. Удаление радиоактивного иода путем возгонки из адсорбционного угля.
1—асбестовый кружок; *2*—кварцевая трубка длиной 20 *см*; *3*—стеклянная вытяжная труба; *4*—короткая лодочка, образовавшаяся в результате разделения пополам обычной более длинной фарфоровой лодочки.

стенке, и его после извлечения лодочки проволочным крючком переводят в раствор двукратным кратковременным экстрагированием, каждый раз 1 *мл* 0,5%-ного аммиака. Таким путем получают также и элементарный иод в виде ионов иода.

В заключение NH_3 удаляют кипячением при одновременном пропускании водорода в присутствии платины в порошке (см. метод II) во избежание происходящего в противном случае окисления ионов иода до элементарного иода, а также во избежание испарения иода. При переливании этого раствора на стенках сосуда остается лишь несколько процентов радиоактивного иода.

Проведение всей операции требует затраты около 35 мин., так что в инъекционный шприц удается ввести лишь одну треть начальной активности, содержащейся в 1 *мл* воды.

Из 0,5 *л* C_2H_5J образуют в течение 1 часа облучения 300 миллиграммами Ra(+Be) 2 200 000 распадающихся атомов в минуту. В 1 *мл* воды содержатся еще 660 000 атомов, которые были смешаны соответственно с несколько меньшим количеством неактивного иода, чем 0,01 *мг*. При исходном количестве, равном 790 *г* иода, это соответствует обогащению приблизительно в 10^8 раз.

Литература. Erbacher O., Philipp K., Z. phys. Chem., (A) **176**, 169 (1936); Erbacher O., Philipp K.. Ber dtsch. chem. Ges., **69**, 893 (1936); Erbacher O., Beck M., Z. anorg. Chem., 252, 357 (1944).

РАДИОАКТИВНЫЙ ФОСФОР

$^{32}_{15}P$

(период полураспада 14,07 суток)

Возникающий при облучении CS_2 быстрыми нейтронами радиоактивный фосфор

$$[^{32}_{16}S(n, p)^{32}_{15}P]$$

образует фосфатные ионы и может быть выделен в невесомом количестве путем экстрагирования водой.

Для очистки встряхивают CS_2 с дестиллированной водой и после отделения выливают его в склянку, которую закрывают корковой пробкой, имеющей отверстие. В это отверстие вставляют прочную запаянную на нижнем конце стеклянную трубку (например, внутренним диаметром 12,5 *мм* при толщине стенок 1,5 *мм*). Трубку погружают в CS_2 на такую глубину, чтобы находящийся в ней нейтронный препарат был расположен в середине объема жидкости. Таким путем при облучении 0,75 *л* CS_2 источником нейтронов из 100 *мг* Ra(+Be) получают активности, которые могут быть выделены из CS_2 путем встряхивания с дестиллированной водой в той же склянке, в которой было проведено облучение. После облучения с различной продолжительностью активности таковы: за сутки—около 40 000, в течение 3 суток—около 80 000, в течение 5 суток—около 127 000, в течение 18 суток — около 320 000 распадающихся атомов в минуту, из которых, разумеется, в трубке счетчика измеряется только некоторая доля, зависящая от геометрии измерительного прибора.

Если в CS_2 содержится некоторое незначительное растворенное количество попавшего в него при его получении и перегнавшегося белого фосфора, то энергия, непрерывно поступающая при облучении нейтронами γ-излучения радия, вызывает постепенное превращение растворенного белого фосфора в красный фосфор, который в связи с его практической нерастворимостью в CS_2 выпадает в виде красного осадка. Этот осадок при достаточном количестве будет содержать в адсорбированном виде почти весь радиоактивный фосфор. Однако этот фосфор может быть почти полностью снова отделен кипячением с дестиллированной водой и отфильтровыванием горячего раствора от неактивного фосфора.

Путем продолжительного или многократного облучения CS_2 действием γ-лучей постепенно весь растворенный белый фосфор может быть превращен в нерастворимый красный фосфор и удален из CS_2. После этого удается получить в невесомом количестве радиоактивный фосфор из облученного быстрыми нейтронами CS_2 путем простого встряхивания последнего с водой.

Литература. Erbacher O., Z. phys. Chem., (B) **42**, 173 (1939).

РАДИОАКТИВНАЯ МЕДЬ

$^{64}_{29}Cu$

(период полураспада 12,8 час.).

Полученная путем облучения твердого $ZnCl_2$ быстрыми нейтронами радиоактивная медь

$$[^{64}_{30}Zn\,(n, p)\,^{64}_{29}Cu]$$

осаждается электрохимически при встряхивании раствора с некоторым количеством порошка самого чистого цинка и при этом сильно обогащается. Затем радиоактивную медь осаждают электрохимически из раствора в H_2SO_4 в токе водорода на платиновой пластинке, уже заранее насыщенной водородом (I), или, с еще большим успехом, ее выделяют электролитически из азотнокислого раствора на платиновом катоде (II). Еще один метод отделения (III) заключается в том, что радиоактивную медь экстрагируют из раствора облученной цинковой соли с добавлением небольшого количества Bi_2S_3, растворяют отфильтрованную соль, снова осаждают висмут аммиаком и из профильтрованного раствора медного комплекса отгоняют аммониевые соли путем их возгонки.

Получение порошка самого чистого цинка. Раствор 25 *г* $ZnSO_4$ («для анализа») в 150 *мл* слегка подкисленной воды механическим путем встряхивают в течение 24 час. с 500 *мг* чистого цинка в порошке. Фильтрат подкисляют прибавлением дестиллированной концентрированной серной кислоты, доведя его до 10%-ной концентрации по отношению к этой кислоте, и в течение 3 час. для удаления присутствующих еще следов металла подвергают электролизу (платиновые электроды, напряжение 4 *в*, ток 0,01 *а*). После удаления электродов к раствору добавляют аммиак и возможно скорее выделяют цинк (чистые платиновые электроды, напряжение 6 *в*, ток до 1 *а*). «Цинковое дерево» удаляют через каждые несколько минут, быстро промывают водой и тотчас же высушивают горячим воздухом. Блестящие металлические крупинки растирают в фарфоровой ступке до образования тонкой пыли.

Обогащение радиоактивной меди на цинковом порошке. В качестве исходного материала служит чи-

стый $ZnCl_2$. Из $ZnCl_2$ перед его первым применением удаляют все следы металла, служащие помехой. Для этого раствор $ZnCl_2$, слабо подкисленный соляной кислотой, многократно встряхивают в течение нескольких часов с самым чистым цинком в порошке, отсасывают через мембранный фильтр и, наконец, выпаривают раствор досуха. Около 200 *г* сухой соли облучают быстрыми нейтронами при помощи внесенной в середину склянки стеклянной трубочки, содержащей источник, испускающий нейтроны. После этого соль растворяют в 250 *мл* воды с добавлением 3—5 капель 20%-ной HCl. При этом образуется прозрачный раствор. Затем радиоактивную медь выделяют из раствора электрохимически путем 10-минутного энергичного встряхивания с 200 *мг* самого чистого цинка в порошке. Порошок растворяют в небольшом количестве смеси соляной кислоты с серной кислотой, раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 5—7 *мл* воды, выделяют приблизительно 95% радиоактивной меди путем встряхивания с 15 *мг* самого чистого цинка в порошке в течение 8—10 мин. и цинк в порошке отфильтровывают. При всех операциях по возможности следует избегать применения бумажных фильтров.

I. ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ ОТДЕЛЕНИЯ НА НАСЫЩЕННОЙ ВОДОРОДОМ ПЛАТИНЕ

Содержащий радиоактивную медь порошок цинка растворяют в небольшом количестве смеси соляной и серной кислот. Раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в 1,5 *мл* 0,05 н. H_2SO_4 и пропускают через него в течение 10 мин. водород. Одновременно промывают свежепрокаленную и отполированную платиновую пластинку (8×8 *мм*) с припаянным к ней платиновым стержнем и насыщают ее электрохимически в течение 5 мин. водородом, а затем еще во влажном состоянии погружают ее в раствор радиоактивной меди, в которой пропускают водород со скоростью одного пузырька в секунду. Пластинку, вынутую через 60 мин. из раствора, промывают водой и высушивают. На ней находится около 75% содержавшейся в исходном материале радиоактивной меди без каких-либо весомых примесей.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ КАТОДНОГО ОТДЕЛЕНИЯ

Цинковый порошок, содержащий радиоактивную медь, растворяют в не слишком концентрированной азотной кислоте. Это растворение осуществляют, прислонив фильтр к стенке десятимиллиметрового стаканчика и экстрагируя цинк нагретой до кипения и конденсирующейся на стенке кислотой. Раствор после этого выпаривают в стаканчике емкостью 1,5 *мл* и остаток растворяют в 1,5 *мл* 7%-ной HNO_3. Чтобы по возможности предотвратить обратное растворение уже отложившейся меди с катода или растворение PbO_2 с анода, к раствору добавляют 40—50 *г* мочевины. Наконец, производят электролиз при помощи двух предварительно прокаленных и отполированных платиновых пластинок (8×8 *мм*) в течение 60 мин. при вращении стаканчика (4 *в*, 0,001 *а*). Извлеченный из раствора и хорошо промытый дестиллированной водой еще во время пропускания тока катод совершенно не теряет своего блеска и содержит свыше 95% радиоактивной меди по сравнению с исходным количеством.

III. ПОЛУЧЕНИЕ ПУТЕМ ВСТРЯХИВАНИЯ С СУЛЬФИДОМ ВИСМУТА

Радиоактивную медь в подкисленном растворе цинковой соли встряхивают с небольшим количеством свежеосажденного Bi_2S_3, отфильтрованный через стеклянный фильтр Bi_2S_3 растворяют в азотной кислоте, остаток от выпаривания раствора растворяют в разбавленной соляной кислоте и выливают в аммиак. При этом висмут выпадает в виде основной соли и ее отфильтровывают, в то время как радиоактивная медь остается в растворе. Аммиачный фильтрат от основной соли висмута содержит до 100% радиоактивной меди и загрязнен только примесью аммониевых солей, которые удается удалить путем прокаливания.

Литература. I u. II. Erbacher O., Herr W., Egidi U., Z. anorg. Chem., **256**, 41 (1948).

III. Born H. J., Drehman U., Naturwiss., **32**, 159 (1944).

РАДИОАКТИВНЫЙ МЫШЬЯК

$^{76}_{33}As$

(период полураспада 1,15 суток)

Из облученного медленными нейтронами водного раствора какодилата натрия весь радиоактивный мышьяк

$$[^{75}_{33}As\ (n, \gamma)\ ^{76}_{33}As]$$

адсорбируется с небольшим количеством какодилата на MgO при встряхивании с этой окисью. После растворения осадка в соляной кислоте Mg переводят в осадок в виде $MgNH_4PO_4$, а радиоактивный мышьяк в виде изоморфного соединения $MgNH_4AsO_4$. Из этого осадка активный мышьяк переводят действием цинка и H_2SO_4 в летучий AsH_3, который разлагают при нагревании с образованием металлического мышьяка и таким образом отделяют в твердом виде.

1,1 *кг* твердого $(CH_3)_2AsOONa$ растворяют в 1 *л* воды и облучают введенным в середину раствора источником испускания нейтронов. Затем достигают обогащения образовавшихся радиоактивных ионов арсенита или арсената

путем их двукратного экстрагирования при встряхивании с MgO, находившейся в течение нескольких суток во взвешенном (в воде) состоянии.

После фильтрования и непродолжительного промывания MgO водой адсорбированное соединение растворяют в соляной кислоте и осаждают $MgNH_4PO_4$ путем добавления к раствору NH_4Cl нескольких капель H_2O_2 (для окисления активного мышьяка до арсената) и некоторого количества H_3PO_4 с 2,5%-ным раствором аммиака. Радиоактивный мышьяк выделяется при этом на 100% в виде изоморфной с фосфатом соли $MgNH_4AsO_4$, в то время как мышьяк, привнесенный благодаря адсорбции на MgO в виде какодиловой кислоты, остается в растворе, так как магниевая соль какодиловой кислоты легко растворима в воде. Наконец, из осадка радиоактивный мышьяк при действии цинка и серной кислоты улетучивается в виде AsH_3 и разлагается нагреванием до металла по методу Марша, после чего его отделяют.

Достигнутая по этому методу активность примерно через 26 час. облучения 1,1 *кг* какодилата натрия действием 450 *мг* Ra(+Be) составляет приблизительно 16 миллионов распадающихся атомов в минуту, из которых в счетчике может быть измерена часть, соответствующая геометрии измерительного инструмента. В таком препарате содержание неактивного мышьяка составляет не более 0,1 *мг*; присутствие этого количества, по всей вероятности, следует объяснить разложением какодиловой кислоты, частично вызванным действием γ-лучей. Это соответствует обогащению радиоактивного мышьяка с коэффициентом, по меньшей мере равным 10^7.

Литература. Starke K., Naturwiss., 28, 631 (1940).

РАЗДЕЛ 5

ЛЮМИНОФОРЫ

Э. ТИДЕ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Большинство неорганических люминофоров содержит элементы второй группы периодической системы.

Основные материалы этих классов веществ состоят из окисей, сульфидов и селенидов указанных элементов. Лишь после того как основные соединения будут получены в состоянии высокой очистки, можно осуществить окончательное получение этих препаратов путем правильной дозировки необходимых добавок, например, плавней и активаторов. Обычно этого достигают путем проведения процесса прокаливания.

Ввиду исключительно высокой чувствительности некоторых «тонко изготовленных» люминесцирующих систем по отношению к присутствию загрязняющих их примесей получение в лабораторном масштабе сравнительно небольших количеств их сопряжено с затратой значительно бóльших усилий, чем те, которые имеют место при промышленном производстве этих препаратов.

Если мы, например, учтем, что минимальное содержание меди в обычной дестиллированной воде может обусловить неудачу намеченного изготовления фосфóра, состоящего из сернистого цинка и меди, то станет понятным, что даже самые чистые продажные продукты не могут быть использованы для изготовления таких препаратов без их предварительной очистки.

Чувствительность препаратов по отношению к загрязняющим их примесям, однако, неодинакова, так что для некоторых фосфóров даже при загрузке в несколько граммов могут быть использованы самые чистые продажные исходные химические материалы без особой очистки.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Вода. Дестиллированную воду, имеющуюся в продаже, необходимо еще раз перегнать из сосудов, изготовленных из иенского стекла, пользуясь холодильником из иенского стекла, и сохранять ее в закрытой конической колбе с пришлифованной пробкой. Дестиллированная вода может быть очищена от последних, безусловно вредных следов металлов и другими методами, основанными на адсорбции, которые ниже еще будут рассмотрены подробнее, причем в первую очередь особенно тщательно должны быть при этом удалены медь и железо.

Кислоты. Кислоты должны быть подвергнуты тщательной очистке путем перегонки с кварцевым холодильником. При этом первые погоны дестиллята следует отбрасывать. При хранении кислот необходимо соответствующим образом защищать их от загрязнения. Соляная кислота не должна содержать следов мышьяка.

Сероводород. H_2S лучше всего получать из кубиков CaS (Ридель-де-Хаен) в аппарате Кипца.

Соли. Очистка применяемых солей, из которых добывают основные материалы, например окиси и сульфиды, имеет исключительное значение для успеха получения светящихся препаратов.

Главная опасность заключается в загрязнениях металлического характера, так как в этом случае уже доли миллиграмма и даже концентрации, измеряемые гаммами (тысячными долями миллиграмма), должны быть в определенных случаях удалены, чтобы получить возможность правильно дозировать в системе действующие в ней металлы. В качестве примера в данном случае можно привести действие металлов группы железа, уничтожающего люминесценцию уже в ничтожнейшей концентрации. В то время как активированный медью сульфид цинка в значительной степени утрачивает свою фосфоресценцию при добавлении к этому препарату свыше $6 \cdot 10^{-5}$ *г* кобальта, можно, наоборот,

значительно удлинить свечение сульфида цинка при добавлении к нему $3 \cdot 10^{-6}$ *г* кобальта на 1 *г* сульфида. Отсюда ясно, что подобные эффекты, важные и в технологическом отношении, могут быть достигнуты лишь при весьма высокой степени очистки исходных материалов.

Для удаления, в первую очередь, следов вредных посторонних металлов из исходных солей при изготовлении препаратов фосфоров соответствующие сульфиды осаждают соответствующими методами аналитической химии из кислой и щелочной среды. Так, например, поступают с продажным нитратом стронция, который обрабатывают в виде почти насыщенного раствора сероводородной водой. После образования хлопьевидного осадка сульфида его отфильтровывают и еще горячий фильтрат обрабатывают некоторым количеством $Sr(OH)_2$. После оседания осадок отфильтровывают и в нагретый до 80° фильтрат пропускают чистую двуокись углерода до тех пор, пока раствор не будет показывать нейтральную реакцию. Раствор нагревают до кипения и фильтруют. Осаждение карбоната проводят действием чистого карбоната аммония. Аналогично поступают и с другими щелочноземельными металлами.

Затем можно воспользоваться классическими работами Ленарда по электролитической очистке [1] или же адсорбционным методом Цвета—Шваба. Эти методы могут быть применены либо в отдельности, либо путем их комбинирования.

Электролитическое осаждение вредных тяжелых металлов, в частности в данном случае следов меди, проводят при напряжении 2—5 *в* и при многосуточном пропускании тока в подходящих сосудах с не содержащими меди платиновыми электродами. При этом катод должен быть свободно погружен в жидкость, а анод должен помещаться в плотном мешочке из очищенной пергаментной бумаги.

Метод адсорбционной очистки при помощи колонки, наполненной Al_2O_3, введенный в химию фосфоресцентных препаратов Тиде [2], подробно разъяснен ниже в соответствии с рис. 302.

Для изготовления адсорбционной колонки присоединяют стеклянную трубку, наполненную Al_2O_3, изготовленной по Брокману (Мерк), пришлифованным концом к колбе для отсасывания. Для многих целей достаточной является трубка приблизительно 30 *см* длины, диаметром 4 *см*. Слой адсорбента помещают на глиняную или фарфоровую пластинку, а второй пришлифованный конец трубки обеспечивает присоединение ее к трубке, подводящей жидкость, согнутой под острым углом и погруженной в раствор, который должен быть подвергнут очистке. При заполнении адсорбционной колонки полезно сначала на пластинку, находящуюся внизу, положить слой хлопковой или стеклянной ваты высотой приблизительно 1 *см*. Таким путем можно сразу получить прозрачный фильтрат. На этот слой ваты насыпают слой Al_2O_3 высотой приблизительно 3 *см*. Затем колбу для отсасывания присоединяют к вакууму и внесенную адсорбционную массу утрамбовывают плоским стеклянным или деревянным пестиком. Пестик должен сравнительно плотно прилегать к стенкам трубки, для того чтобы было обеспечено равномерное и плотное ее наполнение. При дальнейшем стекании растворов не должно образовываться трещин. Последующие порции Al_2O_3 вводят в трубку слоями в 1—2 *см* и утрамбовывают короткими энергичными ударами. На готовую колонку кладут фильтровальную бумагу для избежания вихревых движений жидкости. Верхнюю пятую часть трубки оставляют незанятой для раствора. Только после этого наливают раствор, подлежащий очистке. При этом вся поверхность должна быть равномерно смочена и покрыта жидкостью. Верхний пограничный слой адсорбционной массы должен всегда оставаться покрытым жидкостью. Путем слабого отсасывания раствор профильтровывают через колонку (со скоростью около 1 капли в секунду). Первые части фильтрата отбрасывают.

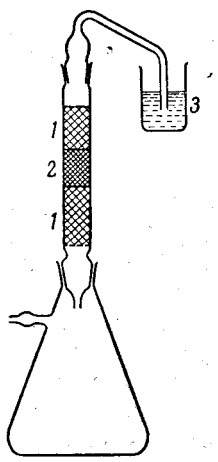


Рис. 302. Очистка растворов солей металлов путем адсорбции.

1—окись алюминия по Брокману; *2*—самый чистый сернистый цинк; *3*—отходящий раствор.

Активность колонки можно для некоторых целей повысить, если в слой Al_2O_3 ввести еще промежуточный слой из чистого или содержащего незначительное количество меди прокаленного ZnS, который является дополнительным адсорбентом (см. рис. 302). Этот слой можно, кроме того, во время адсорбции освещать. При этом выделение весьма тонкого слоя цинка, повидимому, улучшает адсорбционный эффект.

Как установили Шваб и Йокерс [3], металлы адсорбируются на колонке в следующей после-

довательности:

$$As-Sb-Bi-\begin{matrix}Cr\\Fe\\Hg\end{matrix}-UO_2-Pb-Cu-Ag-Zn-\begin{matrix}Co\\Ni\\Cd\end{matrix}-Tl-Mn$$

Важное применение колонка имеет при очистках сульфида цинка.

Незначительное содержание следов кадмия в исходных материалах для получения ZnS не оказывает помехи для получения способных люминесцировать систем, получаемых на основе ZnS.

Марганец не удерживается в колонке. Его удаляют, если это необходимо, непосредственно из растворов солей цинка, например из растворов $ZnSO_4$, путем обработки этих растворов 25%-ным раствором аммиака и оставления стоять в стеклянном сосуде в течение 4 суток. При этом в присутствии марганца на стенках под влиянием своеобразного каталитического действия материала стенок сосуда выделяются следы коричневого осадка.

Для выделения никеля Al_2O_3, являющуюся адсорбентом, в колонке смешивают с диметилглоксимом в аммиачном растворе. Кобальт удаляют подобным же образом действием α-нитрозо-β-нафтола.

Другие указания относительно очистки содержатся в описании отдельных методик приготовления препаратов, приведенных в этом разделе, а также в соответствующих предыдущих разделах. Вообще следует учитывать опыт исследований в области установления атомных весов, изложенный в классических трудах Т. У. Ричардса и его школы [4].

Литература. 1. Lenard P., Klatt V., Ann. Phys., 15, 225 (1904). 2. Tiede E., Z. Elektrochem., 44, 586 (1938); Tiede E., Schikore W., Ber. dtsch. chem. Ges., 75, 586, 589 (1942); Tiede E., Naturforschung u. Medizin in Deutschland, 1939—1946 (FIAT—Review), Bd. 28, VI, S. 168; Schikore W., Müller E. G., Z. anorg. Chem., 255, 327 (1948). 3. Schwab G. M., Jockers K., Angew. Chem., 50, 546 (1937). 4. Richards Th. W., Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte, Hamburg, Leipzig, 1909.

ФОСФО́РЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Системы сульфидов щелочноземельных металлов, принадлежащие к так называемым кристаллическим фосфо́рам, еще поныне получают в лаборатории по классическому методу Ленарда. Принципиально следует отличать «фосфо́ры с наполняющими материалами» от предназначенных лишь для специальных целей «чисто сульфидных фосфо́ров».

В соответствии с уравнением реакции: $4MeO + 4S = 3MeS + MeSO_4$, по которому получают в системах сульфидов щелочноземельных металлов основной материал для изготовления фосфо́ров, такой «фосфо́р» содержит лишь около 60% сульфида вместе с 40% сульфата. Как показали обстоятельные исследования Ленарда, люминесцентные эффекты не изменяются в существенной степени даже в тех случаях, когда содержание сульфида понижается вплоть до 15%. Сульфат, который обозначают как «наполняющий материал», не вносит никаких изменений также и в отношении эмиссии. Иначе обстоит дело при добавках или плавнях, которые в виде сульфатов, фосфатов, боратов щелочных металлов и в особенности в виде фторида кальция совершенно необходимы для обеспечения максимальных люминесцентных эффектов при нежелании пользоваться в качестве основного материала «чистыми сульфидами», т. е. чистыми однородными сульфидами щелочноземельных металлов. Получение высокопроцентных сульфидов может быть осуществлено по подробно описываемому ниже (см. Фосфо́ры на основе сульфидов магния) сероуглеродному методу или путем восстановления карбонатов в токе H_2S с последующей обработкой водородом для разрушения полисульфидов. Этот метод может быть с успехом применен не только к изготовлению люминесцентных препаратов, но и к получению чистых сульфидов щелочноземельных металлов. Он описан в гл. II настоящей книги в разделе «Щелочноземельные металлы» (см. стр. 429).

ФОСФО́РЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ

а) ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ ПО ЛЕНАРДУ

Способная люминесцировать система содержит в качестве основного материала сульфид и в качестве интегрирующей составной части очень незначительное количество активирующего тяжелого металла. Для образования необходимой для свечения кристаллической структуры при приготовлении обязательно должен присутствовать так называемый плавень (минерализатор). В качестве такого минерализатора для щелочноземельных препаратов пригодны плавкие соли щелочных металлов и часто также CaF_2.

Получение фосфо́ра протекает в две рабочие стадии. Сначала изготовляют сульфид:

$$\underset{224{,}32}{4CaO} + \underset{128{,}26}{4S} = \underset{216{,}45}{3CaS} + \underset{136{,}15}{CaSO_4}$$

Теоретически требуется на 2 *г* CaO 1,143 *г* серы. Однако, в связи с испарением при прокаливании, берут избыток серы: 1,35 *г* вместо

1,143 *г*, что составляет максимальное содержание сульфида. Вообще при щелочноземельных препаратах можно достигнуть с самыми чистыми продажными продуктами получения вполне пригодных результатов.

Отвешенные количества CaO и серы соединяются затем после их хорошего перемешивания при слабокрасном калении в закрытых фарфоровых тиглях над свободным пламенем горелки Бунзена с образованием сульфида.

б) АКТИВИРОВАНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА

Сульфид (основная масса по пункту «а» или чистый сульфид) хорошо перетирают в стеклянной ступке с плавнем или со смесью плавней, рассыпают перетертую смесь по дну ступки и по каплям смешивают с активатором. Активатор состоит из количественно дозированного раствора тяжелого металла. Высокоочищенные по указанным методам растворы металлов применяют в виде нитратов; сурьму применяют в виде тартрата. Растворы набирают в пипетки с цилиндрическими капиллярными кончиками, из которых эти растворы можно выпускать по каплям. Предварительно определяют вес каждой капли и таким образом вычисляют содержащееся в одной капле незначительное количество металла. Все данные, относящиеся к металлам, в дальнейшем отнесены к чистому металлу. В рецептах для получения фосфоров приводимые количества металлов всегда отнесены к 1 *г* сульфида. Активатор выливают

Таблица 1

НЕКОТОРЫЕ ФОСФОРЫ НА ОСНОВЕ CaS

(Данные, касающиеся количества активатора и добавок в граммах на 1 *г* основного материала)

Обозначение	Цвет фосфоресценции	Количество активатора, *г*	Добавка[б], *г*	Температура прокаливания, °C
CaS/Mn	Желтый	0,0005 Mn	0,05 Na_2SO_4 +0,03 CaF_2	900
CaS/Cu	Сине-зеленый	0,0007 Cu	0,07 Na_2SO_4 +0,02 NaF	950
CaS/Ag	Ультрафиолетовый	0,0001 Ag	0,05 K_2SO_4	950
CaS/Sb	Желто-зеленый	0,0004 Sb	0,05 Na_2SO_4 +0,02 NaF	950
CaS/Bi[а] (Краска Бальмэна)	Синий	0,0002 Bi	0,05 Na_2SO_4 +0,03 $Na_2B_4O_7$ +0,02 CaF_2	950
CaS/Sm	Красноватый (линейный спектр)	0,0003 Sm	0,02 K_2SO_4 +0,04 NaF +0,02 S	1100

[а] Особо интенсивное продолжительное свечение.

[б] Соли в добавках рассчитаны на «безводные соли». Добавка фторида обусловливает образование относительно твердых препаратов. Борат в большинстве случаев может заменить фторид, и измельчение спекшейся лепешки, таким образом, оказывается облегченным. Твердые сплавы измельчаются без раздавливания путем их предварительной осторожной обработки в атмосфере влажного теплого воздуха.

в углубление, сделанное в порошке смеси, рассыпанной по дну ступки, и наполненное приблизительно 15 каплями абсолютного спирта. Затем все вещества перемешивают и перетирают самым тщательным образом. Смесь из сульфида, добавок и активатора насыпают после этого в фарфоровый или, лучше, в кварцевый тигель и в течение 10—20 мин. подвергают в закрытом тигле прокаливанию до светлокрасного каления в электрической печи или в газовой печи Гемпеля. Часто быстрое охлаждение вынутого из раскаленной печи тигля путем его установки на охлаждающую подставку (например, на наковальню) благоприятствует достижению хорошего свечения. Более или менее спекшуюся сплавленную лепешку измельчают, по возможности, без раздавливания и сортируют при освещении анализирующей лампой, причем плохо светящиеся частицы, которые, может быть, отделились из материала стенок тигля, отбирают. Более сильное давление, например при перетирании пестиком в ступке, полностью разрушает фосфоресцирующую способность препарата. Готовые препараты должны соответственно их химической неустойчивости сохраняться в хорошо закрытых сосудах и в сухом виде, например, в запаянных кварцевых трубочках. В следующей ниже табл. 1 сопоставлены рецепты ряда хорошо определенных сульфидно-кальциевых систем, по которым может быть обеспечено с учетом данных выше указаний получение безупречных препаратов.

ВЫБОР АКТИВАТОРОВ

При выборе металлических активаторов можно пользоваться правилом, устанавливающим, что диаметр атома металла, образующего основной материал, должен иметь более значительную величину по сравнению с диаметром атома активирующего металла. Так, например, висмут с радиусом атома, равным 1,55 Å, действует активирующим образом на кальций с радиусом атома, равным 1,96Å. Относительные размеры радиусов различных металлов, оказывающих активирующее действие в одном и том же основном материале, должны оказывать влияние на положение каждой отдельной эмиссии. Чем больше места имеется для активирующего металлического атома в решетке хозяина, тем бóльшая длина волны будет характеризовать фосфоресценцию. Таким образом получает объяснение тот факт, что среди приведенных в табл. 1 фосфóров эмиссия фосфóра CaS/Bi находится в синей, а эмиссия фосфóра CaS/Mn— в желтой части спектра. Это правило (см. следующую табл. 2) относится к подлинным фосфóрам, т. е. к системам, проявляющим длительную фосфоресценцию.

Препараты, активированные редкоземельными металлами, представляют собой особый случай. Здесь эмиссионный процесс протекает сравнительно независимо от внешних влияний и от влияния кристаллической структуры основного материала, так как орбиты электронов свечения проходят в недрах атома глубже. На это частично указывает уже очень резкий линейный спектр свечения этих препаратов. Однако относительно чисто физических свойств необходимо сослаться на сводку литературных данных, приведенных в конце этой главы.

Литература. Tiede E., Weiss E., Ber. dtsch. chem. Ges., 65, 364 (1932).

Таблица 2

ПРАВИЛО ТИДЕ

(Приведенные числа указывают ионные радиусы. Знак + указывает на активный в качестве активатора металл, знак — на недеятельный металл)

Активаторы	Окиси Ca 1,97	Сульфиды Sr 2,13	Сульфиды Ba 2,19	Сульфиды Zn 1,32	Сульфиды Mg 1,59	Сульфиды Si 1,17	Нитриды Al 1,43	Нитриды B 0,87	Окиси Al 1,43	Действие Киллера
Pb 1,74	+	+	+	—	—	—	—	—	—	
Bi 1,55	+	+	+	—	+	—	—	—	—	
Sb 1,43	+	+	+	—	+	—	—	—	—	
Ag 1,44	+	+	+	(+)		—	—	—	—	
Pt 1,38									+	
Zn 1,32		+		(+)						
Fe 1,29										+
Co 1,26										+
Ni 1,24										+
Cu 1,28	+	+	+	+		—	—	—		
Mn 1,26	+	+	+	+	+					
Si 1,17	·						+			
C 0,77						+		+		

ФОСФО́РЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА СТРОНЦИЯ

Для получения сульфида берут 5 *г* $SrCO_3$, 2 *г* истертой в порошок чистой серы и после тщательного перемешивания смесь обоих веществ умеренно нагревают до испарения всего избытка серы. Основной сульфид, содержащий, разумеется, и сульфат, представляющий собой нежный белый порошок, активируют по указаниям, содержащимся в табл. 3. Полученные в результате этих реакций сплавленные лепешки состоят из относительно твердых масс и должны в некоторых случаях, если желательно получить порошкообразные продукты, подвергнуться еще в горячем виде осторожному измельчению. Можно предоставить им мозможность рассыпаться в атмосфере влажного теплого воздуха. Сульфидно-стронциевые фосфо́ры показывают особую чувствительность к действию влаги из воздуха и могут сохраняться в течение более продолжительного времени только в хорошо закрытых сосудах или в запаянных ампулах.

Литиевые соли в качестве плавней часто образуют, как и при препаратах CaS, особенно хорошие фосфо́ры. В данном случае особенно предпочтительным является Li_2CO_3; его применяют также и при заводском изготовлении светящихся красок.

Среди представителей класса щелочноземельных фосфо́ров особенно длительную фосфоресценцию проявляют смешанные препараты систем CaS+SrS. Их нельзя сравнивать с обыкновенными смесями; они оказываются резко определенными также и по физическим свойствам. Не только основной материал, но и активирующая добавка может иметь сложную природу. В данном случае заслуживают особого внимания сенсибилизированные препараты.

ФОСФО́РЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

CaS/SrS/Bi

УПРОЩЕННАЯ МЕТОДИКА РАБОТЫ

Получение основного материала с образованием сульфидов и активированием объединены в одну рабочую стадию. В данном случае указаны более значительные количества реагирующих веществ, которые могут быть уменьшены в любой пропорции [1].

Таблица 3

НЕКОТОРЫЕ ФОСФО́РЫ НА ОСНОВЕ CrS

(Данные относятся к количествам активатора и добавок в граммах на 1 *г* основного материала)

Обозначение	Цвет фосфоресценции	Количество активатора, *г*	Добавка,[a]	Прокаливание, °С
SrS/Mn	Желто-зеленый	0,000018	0,03 Na_2SO_4	900
SrS/Ni	Ультракрасный	0,00002	0,02 CaF_2 +0,03 K_2SO_4	950
SrS/Cu	Зелено-синий	0,00006	0,025 $Na_2B_4O_7$ +0,025 Na_2SO_4	950
SrS/Bi	Зеленый	0,00012	0,05 $Na_2B_4O_7$ +0,012 CaF_2	700
SrS/Pb	Золотисто-желтый	0,00010	0,025 Na_2SO_4 +0,01 NaF	950

[a] См. табл. 1.

Все материалы должны применяться в высоко очищенном состоянии. Для работы пользуются большими кварцевыми тиглями и нагревание проводят в печи Рёсслера в течение 1 часа до 950°.

CaO	10 *г*	Na_2SO_4	1 *г*
SrO	20 *г*	K_2SO_4	1 *г*
$CaWO_4$	10 *г*	Li_2CO_3	2 *г*
		S	8 *г*

Раствор $Bi(NO_3)_2$ (0,5 *г* : 100 *мл* спирта) 2 *мл*

Перед прокаливанием тигли покрывают тонким слоем серы и накрывают подходящей крышкой.

Смешанный фосфо́р испускает в течение очень продолжительного времени свечение цвета зеленой морской

воды. Как и все препараты, содержащие SrS, он неустойчив на воздухе и должен сохраняться в запаянных трубках или путем покрытия его полистироловым лаком и консервирования.

Путем сенсибилизации удается сместить область возбуждения определенных систем в сторону более длинных волн и сделать, например, сульфидно-кальциево-самариевый фосфо́р (CaS/Sm) прибавлением к нему незначительного количества висмута возбудимым также и по отношению к фиолетовому свету, в то время как обычно он может быть возбужден лишь коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами.

По Ротшильду [2] можно приготовить обычным способом 1 *г* CaS с содержанием $2 \cdot 10^{-4}$ *г* самария и $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ *г* висмута. Подобных же эффектов можно достигнуть при сульфидно-стронциевых фосфо́рах SrS/Pr, добавляя к ним свинец.

Литература. 1. V a n i n o, Leuchtfarben, Stuttgart, 1935; J. prakt. Chem., (2) **74**, 52 (1929). 2. R o t h s h i l d S., Phys. Z., **35**, 557 (1934); **37**, 757 (1936). 3. Brauer P., Z. Naturforsch., **1**, 70 (1946).

ФОСФО́РЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА БАРИЯ С МЕДЬЮ (BaS/Cu-ФОСФО́РЫ)

Болонский светящийся камень, сыгравший важную роль в истории люминофоров, по всей вероятности, представлял собой сульфидно-бариево-медный фосфо́р. В качестве фосфо́ра Ленарда он может быть приготовлен по следующей методике.

К 1 *г* основного сульфида, полученного аналогично получению кальциевых и стронциевых основных материалов, вносят 0,00008 *г* меди и в качестве плавня 0,017 *г* Li_3PO_4. Смесь прокаливают при 700° приблизительно в течение 15 мин. Оранжево-красная люминесценция.

ФОСФО́РЫ ИЗ СУЛЬФИДОВ БЕЗ ПРИМЕСЕЙ

При желании по тем или иным соображениям изготовить фосфо́р без «плавней» необходимо исходить из уже упомянутых выше чистых щелочноземельных сульфидов. Фосфо́ры, не содержащие примесей, можно в этих случаях получить в течение одного рабочего дня по методу, при котором вычисленное количество активаторного металла добавляют к исходному веществу (карбонату, а в определенных случаях и к сульфату) и затем получают сульфид методом, указанным при описании метода приготовления чистых сульфидных препаратов. Однако возможно проводить приготовление этих препаратов также в две реакционные стадии и перетереть полученный сначала чистый сульфид (профосфо́р) с активатором (фосфорогеном), после чего подвергнуть полученную смесь нормальной обработке по Ленарду. Для исключения при этом возможности каких-либо реакций окисления можно вторую стадию работы проводить в токе азота в кварцевой или фарфоровой трубке. При приготовлении препарата в тигле также можно избежать окисления, если работать в токе азота и покрывать смесь тонким слоем серы.

Согласно измерениям Ф. Бандова, сумма излучений флуоресцентных сульфидов без плавней не меньше, чем сумма излучения систем, изготовленных с наполнителями. При понижении содержания сульфида в этих подлинных фосфо́рах Ленарда ниже 13% постепенно проявляются в эмиссиях эффекты, характерные для описанных на стр. 817 сульфатных люминофоров.

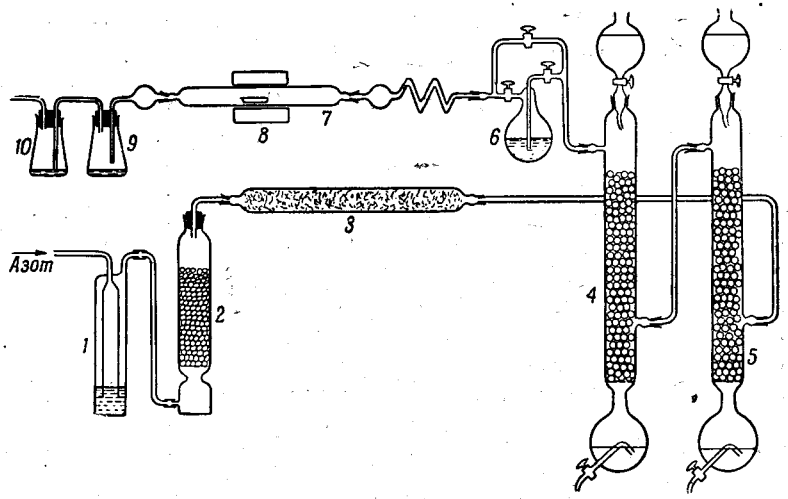
Литература. B a n d o w F., Ann. Phys., **87**, 474 (1928).

ФОСФО́РЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА МАГНИЯ

Чистый сульфид магния, а также сульфидно-магниевые фосфо́ры могут быть плучены только по так называемому сероуглеродному методу. При проведении этого метода применяют аппаратуру, впервые указанную Тиде и Рихтером [1] и изображенную на рис. 303.

а) ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДА МАГНИЯ

Ток азота из баллона пропускают для очистки от последних следов кислорода сначала через



Р и с. 303. Получение сульфидов при помощи сероуглерода.

1—промывная склянка с аммиаком; *2*—сушильная колонка с натронной известью; *3*—трубка со стружками, нагретыми до 500°; *4,5*—оросительные колонки с концентрированной H_2SO_4; *6*—сосуд с сероуглеродом; *7*—реакционная трубка; *8*—электрическая нагревательная передвижная печь; *9,10*—поглотительные сосуды с раствором едкого натра.

промывную склянку *1*, содержащую аммиак, через сушильную колонку *2*, наполненную натронной известью, и через нагретую приблизительно до 500° трубку *3* с медными стружками. Образующийся при разложении NH_3 водород

непрерывно восстанавливает медь, так что лишь редко оказывается необходимым проводить реакцию восстановления образующейся CuO. К трубке с медью присоединены для высушивания тока газа две оросительные колонки *4* и *5*, содержащие концентрированную H_2SO_4. Высушенный азот, не содержащий кислорода, пропускают затем через систему кранов либо непосредственно в кварцевую реакционную трубку *7*, либо сначала его насыщают в сосуде *6* парами CS_2. При наличии совершенно чистого азота установку можно существенным образом упростить.

Получение фосфóров требует хорошо регулируемого нагревания реакционной трубки *7*; для повышения люминесцентных эффектов часто необходимо быстро охлаждать препараты. Последнее осуществляют путем применения легко смещаемой электрической нагревательной печи *8*, состоящей из обмотанной хромоникелевой проволокой или лентой кварцевой трубки и асбестовой обмотки. CS_2 защищен в сосуде *6* от действия света и остается в этих условиях все время прозрачным и бесцветным. Реакционные газы CS_2, SO_2, COS пропускают через поглотительные сосуды *9* и *10*, наполненные раствором едкого натра. При скорости течения газов, приблизительно измеряемой пятью пузырьками в секунду, достигается полное поглощение газов.

Для получения самого чистого MgS можно исходить из самой чистой продажной соли $MgSO_4$. Отвешенное в почти обезвоженном состоянии количество этой соли осторожно обезвоживают до конца приблизительно при 300—400° в платиновом тигле. Безводный $MgSO_4$ помещают в неглазурованной фарфоровой лодочке в реакционную трубку, через которую пропускают медленный ток азота (сначала без включения сосуда с CS_2), и постепенно надвигают на трубку передвижную печь *8*. Собственно температура восстановления должна достигать приблизительно 900°; это можно установить перед присоединением поглотительных сосудов *9* и *10* путем введения в трубку *7* термопары. Путем переключения кранов у сосуда, содержащего CS_2, и после присоединения поглотительных сосудов *9* и *10* восстановление в токе азота, насыщенном CS_2, через 15 мин. заканчивается. После этого отодвигают в сторону нагревательную печь и после переключения кранов сосуда *6* дают трубке охладиться в атмосфере чистого азота. Полученный чистый MgS имеет чисто белый цвет и отличается рыхлой структурой (см. также стр. 429).

б) СУЛЬФИДНО-МАГНИЕВЫЕ ФОСФÓРЫ

Сульфидно-магниевые фосфóры представляют собой системы из сульфидов без наполнителей, и поэтому они могут быть получены без применения плавней или ускорителей кристаллизации по описанному выше сероуглеродному методу. Соответственно правилу Тиде, в качестве активаторов были испытаны висмут, сурьма и марганец, которые оказались весьма пригодными для этой цели. Эти вещества добавляют после их растирания в агатовой ступке к исходному сульфату магния. В качестве оптимальных количеств металла следует брать навески на 1 *г* MgS от 0,001 до 0,002 *г* марганца в виде сульфата или хлорида, 0,0024 *г* висмута в виде основного нитрата и 0,0013 *г* сурьмы в виде рвотного камня.

Активированный висмутом фосфóр испускает интенсивно сине-фиолетовый цвет; фосфóр, к которому добавлен марганец, испускает темно-красный цвет, в то время как в препарате, содержащем сурьму, возбуждается желтое свечение [2]. Описаны также системы MgS с редкими землями [3].

Литература. 1. Tiede E., Richter F., Berdtsch. chem. Ges., **55**, 69 (1922). 2. Schaper I., Ann. Phys., (4) **85**, 913 (1928). 3. Tiede E., Schleede A., Ann. Phys., (4) **67**, 573 (1922).

ФОСФÓРЫ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вполне аналогично фосфóрам на основе сульфидов щелочноземельных металлов могут быть приготовлены и селенидные системы, проявляющие люминесцентную активность. Для получения не содержащих наполнителей до сих пор еще едва ли полученных фосфóров на основе селенидов щелочноземельных металлов придется применить описанный на стр. 441 метод восстановления селенатов и соответственно этому подвергнуть исходный материал тщательной очистке хотя бы по адсорбционному методу. Для этой цели можно снова рекомендовать метод получения сульфидных фосфóров. Как показали опыты, можно также разработать для селенидных фосфóров в измененном виде сероуглеродный метод восстановления селенитов смесью водорода с сероводородом и применить при этом сравнительно сложную установку (вращающуюся печь) [1]. Полученные по любому из обоих методов исходные селениды перерабатывают затем в фосфóр во второй рабочей стадии с добавлением веществ, способствующих кристаллизации, и соответствующих активато-

ров, состоящих из тяжелых металлов, путем прокаливания в кварцевом тигле. Работая по методу получения селенида в токе водорода с приспособлением для перенесения готового продукта, можно осуществить приготовление фосфо́ра в одну рабочую стадию одновременно с восстановлением, причем добавки, разумеется, должны быть примешаны к селенатам заранее.

Согласно первоначальному методу школы Ленарда, исходят из карбонатов щелочноземельных металлов и обрабатывают их совершенно так же, как и сульфидные фосфо́ры, с той лишь разницей, что вместо серы применяют элементарный чистый селен, разумеется, не содержащий примесей, в особенности серы (см. раздел «Сера, селен, теллур»). Соотношение количеств установлено эмпирически, так как эта реакция подробно еще не изучена. Образующиеся при этом фосфо́ры содержат много неактивного наполнительного материала, который, однако, не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на люминесценцию. При прокаливании дно тигля посыпают соответствующим щелочноземельным карбонатом и реакционную смесь вносят в виде отдельных свободно насыпанных таблеток Во избежание нежелательного образования полиселенидов прокаливание проводят в течение продолжительного времени при относительно высокой температуре. С повышением атомного веса щелочноземельного металла продолжительность прокаливания 10 *г* вещества составляет приблизительно 30, 45 и 60 мин. (см. табл. 4).

К полученному таким путем исходному селениду добавляют в твердом виде примеси, способствующие кристаллизации, например, оправдавший себя NaCl, и активаторы (медь, свинец, сурьму и марганец), чтобы по возможности предотвратить разложение. Полезно также растворить вещество, способствующее кристаллизации, в растворе соли активатора, выпарить оба компонента досуха и добавить перед прокаливанием твердый остаток с дозированными добавками к селенидному основному материалу. Прокаливание производят приблизительно при 900°. Концентрации активаторов достигают 10^{-2}—10^{-4} *г* на 1 *г* селенида. Содержание плавней и веществ, способствующих кристаллизации, составляет, как и в сульфидных системах, около 2% всей загрузки. Конечно, в случае селенидов не может быть допущено их вымывание. Спектр излучения обычно расположен в области желто-красных лучей. Интенсивность и продолжительность фосфоресценции меньше по сравнению с интенсивностью и продолжительностью фосфоресценции соответствующих сульфидов.

Г. Лейбе [1] впервые описал также полученные им смешанные сульфидно-селенидные системы. Очень ярко светится зелено-желтым цветом стронциевый препарат, составленный из равных частей селенида и сульфида и содержащий в виде активатора 10^{-3} *г* меди и в качестве вещества, способствующего кристаллизации, 2% $BaCl_2$. Как общее правило, включение селена смещает эмиссию по сравнению с соответствующими сульфидами в сторону более длинных волн. Эмиссия селенидно-бариевых систем частично лежит в области ультракрасных волн.

Литература. 1. Leibe H., диссертация, T. H., Berlin, 1942. 2. Kittelmann F., Ann. Phys., (4) 46, 192 (1914).

Таблица 4

НЕКОТОРЫЕ ИЗ ФОСФО́РОВ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДОВ

(Данные, относящиеся к количествам активаторов и добавок в граммах на 1 *г* основного материала)

Обозначение	Цвет фосфоресценции	Количество активатора	Добавка	Прокаливание, °С/мин.
CaSe/Cu	Светлозеленый	0,00036	0,05 Li_3PO_4	900/10
CaSe/Sb	Чисто желтый	0,0020	Без добавки	900/10
SrSe/Mn	Желто-красно-зеленый	0,00027	0,04 $Na_2B_4O_7$	950/15
SrSe/Ag	Сине-зеленый	0,00005	0,03 $Na_2B_4O_7$	900/8
SrSe/Pb	Зеленый	0,0003	0,03 Li_3PO_4	900/12
BaSe/Bi	Красно-оранжевый	0,00024	0,05 CaF_2	900/20
BaSe/Zn	Оранжевый	0,0008	0,07 CaF_2	900/15

ФОСФО́РЫ НА ОСНОВЕ ZnS

Самый чистый ZnS, который мог бы послужить в качестве подходящего основного материала для получения люминофоров состава ZnS, можно получать из очищенного $ZnSO_4$ различными методами, например также и указанным выше при описании синтеза фосфора MgS сероугле-

родным методом по топохимической реакции. Однако вообще при получении ZnS исходят из осаждения действием сероводорода и последующего прокаливания образовавшегося продукта.

Опасными при работах с фосфоресцирующими веществами загрязняющими примесями в исходных солях цинка являются железо, медь, серебро и марганец и при работах по получению особых препаратов—кобальт и никель, которые могут оказывать свое специфическое действие уже при концентрациях 10^{-7}.

На стр. 806 уже были приведены общие указания относительно адсорбционного метода, который дает возможность удобно получать достаточно чистые вполне свободные от следов примесей железа и меди исходные растворы для осаждения сульфида. Этот метод с успехом может быть проведен при использовании кислого раствора и H_2S, полученного из CaS и HCl. На осажденный, промытый и хорошо высушенный ZnS насыпают в закрытом крышкой кварцевом тигле слой некоторого количества самой чистой серы и прокаливают смесь при 1000° в электрической тигельной печи.

Сероводородные осаждения с успехом можно проводить в конической колбе с пришлифованным колпачком, при помощи трубок для ввода и вывода газообразного сероводорода. Раствор нагревают приблизительно до 70° и сероводород пропускают сначала сильной струей. Выпавший осадок ZnS оставляют на ночь под давлением H_2S. Зернистый хорошо фильтрующийся ZnS отсасывают и без промывания переносят в фарфоровую чашку. Фильтровальную бумагу можно легко удалить. После добавления плавня, также подвергшегося предварительной очистке по методу адсорбции, осадок высушивают с максимальной тщательностью при 102° в сушильном шкафу.

ФОСФО́Р СОСТАВА ZnS/Zn

При желании избежать очистки исходных материалов по методу адсорбции можно получить, например, самый чистый сульфид цинка по следующему методу. 100 *г* $ZnSO_4$ растворяют в 500 *мл* дестиллированной воды и после добавления 20 *мл* разбавленной H_2O_2 через 1 час к нагретому раствору приливают некоторое количество NH_4OH. Затем смесь нагревают в течение нескольких часов на водяной бане и дают раствору, тщательно защищенному от пыли, постоять в течение ночи. После этого фильтрат отсасывают через мембранный фильтр (90-секундный фильтр фирмы, изготовляющей мембранные фильтры в Гёттингене). В фильтрате получают при действии H_2S на раствор, подкисленный HCl, не слишком малый осадок, которому дают постоять в течение ночи. Подогретый раствор фильтруют через мембранный фильтр, предварительно очищенный многочасовым вымачиванием в теплой разбавленной HCl и основательно промытый дважды перегнанной (через кварцевый холодильник!) водой. Затем раствор подвергают в течение 48 час. электролизу на платиновых электродах, не содержащих меди, с добавлением 20 *мл* дестиллированной азотной кислоты при напряжении 4—6 *в* и при объеме раствора, равном приблизительно 1000 *мл*. Для осаждения ZnS раствор разбавляют до 1500 *мл* и медленно пропускают через него в течение приблизительно 8 час. H_2S (полученный из CaS), дают ему постоять в течение ночи, после чего снова насыщают сероводородом в течение нескольких часов. Осадок декантируют, три раза основательно промывают на нуче дважды дестиллированной водой и при самых тщательных условиях высушивают. Для фильтрования и в данном случае можно с успехом применить мембранный фильтр (грубый, 1—10-секундный), вырезанный по форме обычного нуча.

Для изготовления активированного цинком ZnS, отличающегося синей люминесценцией, изготовленного по Шлееде [1], необходимо пользоваться особо высоко очищенными исходными материалами, так как, например, уже ничтожнейшее содержание меди в дестиллированной воде оказывает на него вредное действие.

Для активации ZnS перемешивают с 1% самого чистого NaCl и прокаливают при светло-красном калении в течение 15 мин. в закрытом кварцевом тигле. Кварцевые тигли лучше всего подобрать такого размера, чтобы они выдавались из тигельной печи приблизительно на 10 *см*. Затем они становятся кверху более тонкими на участке длиной 3 *см* до диаметра, равного 0,8 *см*, и закрываются клапаном Бунзена для полного ограждения от доступа воздуха и в то же время при отсутствии препятствий для улетучивания выделяющихся газов. Этот клапан состоит из толстостенной резиновой трубки длиной 3 *см*. На стенке очень острым ножом сделан продольный разрез длиной приблизительно 1 *см*. Короткий кусочек стеклянной палочки закрывает сверху отрезок резиновой трубки.

При прокаливании можно для предотвращения окислительных процессов посыпать содержимое тигля тонким слоем самой чистой серы. Полное исключение доступа кислорода имеет, однако, своим результатом образование мертвых в люминесцентном отношении продуктов. Согласно новейшим исследованиям Крегера [2], способность к люминесценции сильно повышается при прокаливании в атмосфере сухого HCl. Вещества, способствующие кристаллизации, могут быть удалены промыванием.

Люминесценция фосфо́ра, образованного чистым ZnS, вероятно, обусловлена внедрением в него незначительного избытка цинка. По Крегеру, речь может идти также и о содержании $ZnCl_2$. Возбуждаемая свето-

выми лучами, лучами Рентгена, катодными лучами и также α-лучами эмиссия дает широкую синюю полосу с максимальным свечением при 466 *мμ*.

ФОСФО́Р СОСТАВА ZnS/Cu

Чистый ZnS активируют раствором соли меди так, чтобы на 1 *г* ZnS приходилось около 0,1 *мг* меди. В качестве примеси, способствующей кристаллизации, добавляют 1—2 *г* самого чистого NaCl и прокаливают под слоем серы в покрытом маленьком кварцевом тигле в течение 60 мин. при 1000—1200°. Тигель быстро охлаждают и отсортировывают цинково-сульфидно-медный фосфо́р под аналитической лампой. Этот фосфо́р хорошо возбуждается также и дневным светом. Эмиссионный максимум измеряется длиной волны в 523 *мμ*.

ЛЮМИНОФОР СОСТАВА ZnS/Ag

На 1 *г* ZnS берут 0,00003 *г* серебра в виде нитрата и прокаливают смесь с добавлением 2% NaCl в течение 30 мин. при 1000—1200°.

Люминофоры состава ZnS/Ag испускают флуоресценцию васильково-синего цвета (максимум при 440 *мμ*). В соответствии с атомными радиусами никакой фосфоресценции не наступает, ибо, как недавно подчеркнул Крегер, в вещество внедряется AgCl, образуя с ZnS кристаллы смешанной соли.

ЛЮМИНОФОР СОСТАВА ZnS/Mn

На 1 *г* ZnS приходится 0,05 *г* марганца в виде сульфата и 0,02 *г* NaCl, который можно в целях лучшего перемешивания примешивать в виде раствора тотчас же после осаждения к еще влажному ZnS. Высушенную при 102° и обработанную приблизительно 5% серы смесь прокаливают в течение 30 мин. при 1050°.

Люминофор состава ZnS/Mn испускает сильную оранжевую флуоресценцию и очень слабую фосфоресценцию. Присутствие очень ничтожных следов меди сдвигает люминесценцию в сторону желтого цвета; при этом проявляется сильная фосфоресценция. Все активированные марганцем препараты можно отличить по их интенсивной триболюминесценции, например при встряхивании препаратов со стеклянными бусами. В частности, содержащие медь люминофоры состава ZnS/Mn показывают исключительную экстинкцию в области инфракрасных лучей.

Литература. 1. Schleede A., Angew. Chem., **48**, 277 (1935); 50, 908 (1937). 2. Kröger F. A., Helligmann J., J. Elektrochem. Soc., **93**, 156 (1948).

ФОСФО́РЫ НА ОСНОВЕ ZnS/CdS

Как было впервые показано Гунцем [1], путем замены части атомов цинка на атомы кадмия удается получить способные к люминесценции системы, которые в зависимости от количества внедрившихся атомов кадмия допускают планомерное смещение эмиссии.

Изготовление исходных материалов вполне соответствует методу, подробно изложенному при описании получения чистого сульфидно-цинкового фосфо́ра. Растворы кадмиевой соли, приготовленные из самого чистого материала, поступающего в продажу, могут быть очень хорошо очищены электролитически или методом хроматографической адсорбции.

Весьма существенным является хорошее перемешивание отдельных компонентов для того, чтобы получились подлинные смешанные фосфо́ры, а не обыкновенные смеси, в которых вместо эмиссионных спектров смешанных кристаллов ZnS—CdS проявляются в отдельности спектры компонентов.

Согласно указаниям Ротшильда [2], можно достигнуть получения препаратов с хорошей однородностью, приготовляя предварительно раствор вещества, способствующего кристаллизации, а именно NaCl, в фарфоровой чашке и добавляя вычисленное количество раствора медного активатора. Затем осажденный CdS хорошо смешивают с раствором вещества, способствующего кристаллизации и с раствором активатора, после чего добавляют ZnS и всю смесь равномерно растирают в пасту. После высушивания массу переносят в тигель из кварца или из неглазурованного фарфора и подвергают прокаливанию с добавлением небольшого количества серы, как было описано выше.

ФОСФО́Р СОСТАВА ZnS/CdS—Cu

Состав этого препарата следующий: 90% ZnS+10% CdS+10^{-5}% Cu; кроме того, в препарате содержится около 2% NaCl, который из него вымывается. Продолжительность прокаливания 1 час при 1050°. Этот фосфо́р имеет собственную желтоватую окраску и характеризуется лимонно-желтым излучением с полосой наибольшей интенсивности при 544 *мμ*.

ФОСФО́Р СОСТАВА ZnS/CdS—Cu

Этот фосфо́р содержит 80% ZnS+20% CdS+ + 10^{-5}% Cu; в прочих отношениях он соответствует предыдущему фосфо́ру. Описываемый фосфо́р испускает излучение оранжевого цвета с полосой максимальной интенсивности в 579 *мμ*.

Литература. 1. Guntz A. A., C. R., **177**, 479 (1923). 2. Rothschild S., Z. Phys., **108**, 24 (1938); Guntz A. A., Ann. Chim., 5, 374 (1926).

Другие характеристические смешанные фосфоры этой группы можно получить при нижнем пределе 2% и при высшем пределе в 25—30% CdS, где при малой продолжительности фосфоресценции проявляется красная эмиссия при 622 *мμ*.

ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СИСТЕМ ИЗ ZnS и CdS

ZnS встречается в природе в виде цинковой обманки (β-ZnS). При 1020° находится точка перехода сфалерита правильной системы в гексагональный вюрцит (α-ZnS). CdS также встречается в двух структурных модификациях, вполне аналогичных ZnS. Вещества, способствующие кристаллизации, а также присутствие следов CdS обусловливают (при температуре намного более низкой, чем точка превращения) образование α-ZnS, который один и способен проявлять люминесценцию. Уничтожение люминесцирующей способности при действии механического давления, например при растирании в ступке, основано главным образом на превращении α-формы в β-форму. Гексагональные формы ZnS и CdS образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов, причем при возрастании содержания CdS проявляется расширение решетки, устанавливаемое рентгенографически. При связанном с топохимической реакцией получении ZnS по сероуглеродному методу образуются соответственно исходному материалу также и псевдоморфные кристаллические структуры.

Литература. Allen E. T., Grenshaw J. L., Am. J. Sci., **34**, 341 (1912); Z. anorg. Chem., **79**, 125 (1913), Ulrich F., Zachariasen W., Z. Kristallogr., **62**, 260 (1925); Wecker F., Ann. Phys., (5) **42**, 561 (1943); Kohlschütter V., Z. anorg. Chem., **105**, 1 (1919).

ФОСФОР ИЗ ЧИСТОГО CdS

При прокаливании чистого CdS с добавкой 2% NaCl так же, как и при прокаливании ZnS, получается чистый люминофор с избытком кадмия в качестве активатора. Этот люминофор в связи с его свойствами заслуживает особого интереса с физической точки зрения. При комнатной температуре под влиянием ультрафиолетового света он обладает слабокрасным свечением. При температуре жидкого воздуха появляется интенсивно зеленая светящаяся полоса, проявляющая наибольшую интенсивность при 517 *мμ*.

СЕЛЕНИД ЦИНКА

Чтобы избежать необходимости работать с ядовитым H_2Se для получения ZnSe, по Шлееде и Гласснеру, можно пользоваться реакцией между ZnS, ZnO и элементарным селеном, согласно уравнению

$$\underset{162,76}{2ZnO} + \underset{97,45}{ZnS} + \underset{236,88}{3Se} = \underset{433,02}{3ZnSe} + \underset{64,07}{SO_2}$$

Например, $^2/_3$ ZnS сначала обжигают до образования окиси, смешивают с селеном или помещают полученную окись в тигель на слой селена, после чего смесь прокаливают.

Пример: 4 *г* ZnO, полученной при обжиге сульфида, или самую чистую ZnO, имеющуюся в продаже, смешивают с 2,5 *г* ZnS и 6 *г* селена или окись цинка насыпают на слой селена. Закрытый кварцевый тигель нагревают в течение 15 мин. до 800°. Можно также по уравнению

$$\underset{97,45}{ZnS} + \underset{110,96}{SeO_2} = \underset{64,07}{SO_2} + \underset{144,34}{ZnSe}$$

исходить из 5 *г* ZnS и 6,5 *г* H_2SeO_3 и обрабатывать эту смесь, как было указано выше. При реакции всегда улетучивается некоторое количество селена.

Получающийся в результате описанной реакции ZnSe представляет собой желтый продукт, кристаллизующийся в кубической решетке цинковой обманки и устойчивый на воздухе.

Литература. Герм. пат. 699320 (1938). Telefunken, изобретатели Schleede A., Glassner J.

ФОСФОРЫ СОСТАВА ZnSe и ZnS/ZnSe

Исходя из самых чистых ZnO и ZnS и соответственно из чистого селена, можно получить по описанному методу также и люминофоры на основе ZnSe и ZnS/ZnSe, а также системы, комбинированные с CdS.

В качестве активаторов применяются медь и серебро; однако были описаны не содержащие активаторов самоактивированные системы, отвечающие соотношениям систем ZnS- и ZnS/CdS. Особого интереса заслуживают также смешанные люминофоры, получаемые из селенидов и сульфидов цинка или Zn/Cd. Селен может изоморфно замещать при кристаллизации серу в любых количествах. Подобно тому как по описанным методам можно получить чистые селениды цинка и кадмия при наличии достаточного избытка селена, так же можно получить и сульфидо-селениды любого состава при наличии соответствующего избытка сульфида в исходных материалах. Смесь сульфида и селенида, составленную в соотношении 2 : 1, можно получить по методу прокаливания в тигле из 6,8 *г* ZnS, 1,6 *г* ZnO и 2,4 *г* селена или 7,5 *г* ZnS и 3,3 *г* H_2SeO_3.

В качестве вещества, способствующего кристаллизации, применяется главным образом NaCl в концентрациях 4—5%. В качестве исходных веществ применяют самые чистые вещества из имеющихся в продаже. ZnO может быть получена путем обжига люминесцентного

химически чистого ZnS. Плавни ZnO и ZnS хорошо растирают в стеклянной ступке; в случае необходимости добавляют к смеси и активаторы (медь, серебро) в концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ *г* на 1 *г* и под смесь на дно тигля помещают вычисленное количество черного селена. В покрытом крышкой тигле всю смесь доводят до температуры 600° и выдерживают при этой температуре в течение 15 мин. Затем температуру повышают до 800°. Через 20 мин. горячий тигель вынимают из печи и охлаждают на воздухе, не открывая крышки. При действии ультрафиолетовой лампы не вполне однородная сплавленная лепешка должна быть подвергнута сортировке и из нее должны быть удалены неактивные частицы. Плавни и материалы, способствующие кристаллизации, должны быть быстро удалены, лучше, методом декантации, чем обычным отмыванием, так как в противном случае может произойти под влиянием света почернение продукта, а при слишком продолжительном промывании — разложение. Просасывание воздуха при промывании продукта также не должно продолжаться слишком долго.

Обжиг самого чистого ZnS с образованием ZnO должен проводиться при температуре около 840° в горизонтально расположенной кварцевой трубке при пропускании воздуха в течение нескольких часов. В фосфо́рах состава ZnS/ZnSe примесь меди обусловливает смещение эмиссии в сторону более длинных волн, а серебро — в сторону более коротких волн. Фосфоресценция в этих системах обычно не отличается большой продолжительностью.

Селенид кадмия. Системы с CdSe, способные люминесцировать, получают аналогичным образом. При этом путем соответствующих комбинаций можно получить люминофоры со свечением, отвечающим почти всей спектральной области от синих до ультракрасных лучей.

МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ И СЕЛЕНИДНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

Изготовленные по описанным методам препараты не получили в некотором отношении достаточного определения в смысле их применения и состава для научных и, в особенности, для физических исследований, так как отвешенные в очень незначительных количествах активаторы при прокаливании бесконтрольно теряются в результате испарения. По Штрекку, во избежание потерь от испарения, а также окисления и вследствие влияния влажности рекомендуется прокаливать сульфидные или селенидные смеси в запаянной кварцевой трубке. Кварцевые трубки с толщиной стенок, равной 0,5—1 *мм*, и с длиной, соответствующей длине печи, выдерживают даже то давление, которое возникает в препаратах, не содержащих значительных количеств воды, а именно давление до 200 *ат*. Естественно, что поэтому необходимо предотвращать путем применения различных защитных приспособлений некоторые опасные моменты, могущие возникнуть при разрыве таких трубок. Высокое давление может действовать благоприятно на изготовление препаратов, и в этих условиях можно получить равномерно светящиеся продукты. Очень чувствительные системы могут быть использованы непосредственно в запаянных трубках для оптических исследований. Перед наполнением необходимо особенно тщательно высушивать как кварцевую трубочку, так и смесь, которую предстоит прокаливать, так как в противном случае может возникнуть слишком значительное давление, способное разорвать трубку. Так называемые отравленные зоны, распространяющиеся от краев тигля, у препаратов, изготовленных под давлением, отсутствуют. Поэтому в данном случае не приходится, как это необходимо в других случаях, очищать готовые препараты перед аналитической лампой для удаления неактивных частичек. Этот метод применим не только в случае щелочноземельных, но в особенности также и в случае цинкосульфидных и цинкоселенидных фосфо́ров. Как показали физические измерения, наблюдаются различия между препаратами, полученными по обоим методам прокаливания из одинаковых по составу смесей. Эти различия следует учитывать от случая к случаю.

Литература. Streck E., Z. Phys. Chem., (A) **186**, 19 (1940); Tiede E., Naturforschung u. Medizin in Deutschland, 1939—1946 (FIAT-Review), Bd. 28, VI, S. 168 ff.

СУЛЬФАТНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ

Как было описано впервые Видеманом и Шмидтом [1], сульфаты элементов второй группы могут быть получены в форме, способной к люминесценции путем внедрения в них незначительных количеств посторонних металлов, в первую очередь марганца. Особенно хорошо свечение этих систем возникает при освещении катодными лучами. Вообще сульфатные люминофоры при обычной температуре проявляют незначительную фосфоресценцию. Однако они накапливают поглощенную энергию и излучают ее при повышении температуры даже спустя многие месяцы их хранения. Равным образом и для $PbSO_4$ известны такие эффекты термолюминесценции [2]. В качестве активаторов играют важную

роль также и редкоземельные металлы [3]. При изготовлении этих систем можно вообще ограничиться применением самых чистых препаратов, имеющихся в продаже; в других случаях можно (и здесь разумно) применить адсорбционную или электролитическую очистку исходных материалов. Процесс прокаливания исходных смесей, перемешанных в сухом виде или осажденных совместно из раствора, а затем выпаренных досуха, является в общем необходимым. Однако в некоторых случаях для обнаружения эффекта люминесценции достаточно нагреть препарат до температуры не выше 200°.

ЛЮМИНОФОР СОСТАВА $CaSO_4$/Mn

Отвешенное количество самого чистого $CaSO_4$ с примесью 1% или меньшего количества сульфата марганца тщательно перемешивают в сухом состоянии, смачивают чистой серной кислотой и нагревают до красного каления, причем для этой цели можно пользоваться неглазурованным фарфоровым тиглем.

В малочувствительных к действию давления кристаллических порошках можно возбудить катодными лучами, а также световыми лучами искровой цинковой разрядной трубки с конденсированным разрядом (лейденская банка) зеленую флуоресценцию с хорошей фосфоресценцией и с сильной термолюминесценцией того же цвета (при рассыпании порошка на горячей плитке).

ЛЮМИНОФОР СОСТАВА $BaSO_4$/Sm [4]

Из раствора чистой бариевой соли осаждают чистой серной кислотой с прибавлением следов соединения самария $BaSO_4$, содержащий самарий, и подвергают его в течение нескольких часов прокаливанию при температуре около 900°.

Этот люминофор обнаруживает при его возбуждении катодными лучами эмиссию, характеризующуюся относительно узкими линиями между 590 и 600 *м*. Препарат иногда постепенно изменяет свою эмиссию под влиянием старения кристаллов.

ФОСФО́РЫ СОСТАВА $PbSO_4$/Sm

Из раствора ацетата свинца с прибавлением следов раствора самария осаждают $PbSO_4$ и прокаливают продукт реакции, способный уже на этой стадии люминесцировать после добавления 0,01 *г* LiF на 1 *г* $PbSO_4$, до красного каления в течение 1—2 час.

Этот фосфо́р представляет собой окрашенный в нежнокрасноватый цвет рыхлый продукт, который, будучи возбужден непрофильтрованным светом кварцево-ртутной лампы, обладает весьма интенсивным красивым оранжево-красным послесвечением. Даже через несколько недель препарат еще испускает при нагревании с яркой вспышкой накопленное термолюминесцентное излучение. При возбуждении действием аналитической лампы (с ультрафиолетовым фильтром) наступает только флуоресценция.

$SrSO_4$, $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ могут быть подвергнуты активированию подобным же путем, в особенности при добавлении марганца.

Литература. 1. Wiedemann E., Schmidt G. C., Ann. Phys., (3) **54**, 622 (1895); **56**, 204 (1895); 2. Travniček M., Ann. Phys., (4) **84**, 837 (1927). 3. Baur E., Marc R., Ber. dtsch. chem. Ges., **34**, 262 (1901).

ФОСФО́РЫ НА ОСНОВЕ ОКИСЕЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В полном соответствии с аналогичными сульфидными системами предпосылкой для получения способных люминесцировать окисей элементов второй группы периодической системы является высокая степень очистки окисей основного металла. Поэтому относительно получения чистых окисей щелочноземельных металлов, которые сами по себе не отличаются способностью люминесцировать, можно сослаться на методики, описанные для сульфидных систем.

Получение окисных фосфо́ров осуществляют с прибавлением активаторов и веществ, способствующих кристаллизации, аналогично получению сульфидов путем прокаливания при свободном доступе воздуха. Для этой цели можно применять платиновые тигли или выстланные платиновой фольгой фарфоровые тигли, а также тигли из спекшегося корунда.

Быстрое охлаждение и в этом случае повышает интенсивность люминесценции. Оптимум послесвечения в данном случае находится не при комнатной температуре, а при температуре, приблизительно равной 100°. Продолжительность фосфоресценции часто весьма значительна, однако при желании достигнуть более значительной интенсивности свечения возбуждение следует осуществлять действием весьма коротковолновых лучей.

Все дальнейшие данные относительно изготовления некоторых фосфо́ров приведены в табл. 5.

Окиси щелочноземельных металлов менее устойчивы и сохраняются лучше всего в запаянных трубках. Стронциевые системы частично содержат некоторое количество карбонатов, а бариевые системы образованы почти исключительно из карбоната.

ФОСФО́РЫ НА ОСНОВЕ BeO

Фосфоры состава BeO/Sm были описаны М. Травничеком [Ann. Physik, [4] **79**, 237 (1926)] и Р. Томашеком, О. Дейчбейном [Ann. Physik, [5] **16**, 930 (1933)].

П. Брауер упоминает о фосфо́рах состава BeO/Pr и BeO—Pr/Sm. При этом очистка бериллия перед изготовлением из него фосфо́ров осуществляется путем

Таблица 5

НЕКОТОРЫЕ ОКИСНЫЕ ФОСФО́РЫ

(данные относительно содержания количеств активаторов и добавок выражены в граммах на 1 *г* основного материала)

Обозначение	Цвет фосфоресценции	Количество активатора, *г*	Добавка, *г*	Прокаливание, °С/*мин.*
CaO/Bi	Фиолетовый (максимум при 435 *мμ*)	0,00032	0,1 NaCl	950/20
CaO/Mn	Желтый (максимум при 590 *мμ*)	0,0005	0,1 MgF_2	950/15
CaO/Cu	Синий (максимум при 480 *мμ*)	0,0001	0,1 MgF_2	900/15
CaO/Cu	Желтый (максимум при 600 *мμ*)	0,0009	0,1 MgF_2	950/20
CaO/Sm	Желтый (резкие линии, свечение при 20°)	0,0018	0,06 NaF+ +0,03 K_2SO_4	1100/15
SrO/Bi	Синий (максимум при 450 *мμ*)	0,0001	0,06 CaF_2	950/20
SrO/Pb	Сине-зеленый (максимум при 485 *мμ*)	0,0001	0,1 NaF	950/10
SrO/Mn	Зеленый (максимум при 520 *мμ*)	0,0005	0,1 NaCl	950/15
$BaCO_3$/Bi	Зеленый	0,0004	0,06 KH_2PO_4	700/15

возгонки ацетата [Leuchten und Struktur fester Stoffe, herausgegeben von R. Tomaschek, München und Berlin, 1943, S. 161].

ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ MgO

ЧИСТАЯ ОКИСЬ МАГНИЯ

В качестве исходного материала для изготовления люминофоров MgO можно легко получать путем термического разложения солей магния, которые могут быть доведены до высокой степени очистки способами, указанными при описании синтеза MgS. Лучше всего исходить от основного карбоната магния, который хорошо утрамбовывают небольшими порциями в высоком фарфоровом тигле приблизительно до половины его высоты. Затем медленно нагревают в электрической тигельной печи наполненный исходным материалом тигель и дают в течение приблизительно 1 часа улетучиться всей двуокиси углерода при 600°. Еще горячий тигель быстро охлаждают в эксикаторе над P_2O_5. MgO образуется в виде рыхлой белой массы, которая легко растворима в разбавленной кислоте (см. тоже на стр. 428).

ФОСФО́Р СОСТАВА MgO/Mn

Как показали работы Томашека и Дейчбейна, для положения эмиссионных полос не является безразличным, какая исходная соль магния была использована для его получения. Это обстоятельство должно быть учтено при физических исследованиях. Самый чистый нитрат магния $Mg(NO_3)_2$ или карбонат магния $MgCO_3$ разлагают термически с добавлением 1 *мг* марганца на 1*г* MgO при медленном нагревании печи до максимальной температуры 800—900°. Светлая желто-красная флуоресценция и удерживающаяся в течение нескольких секунд фосфоресценция наблюдаются в особенности при возбуждении катодными лучами. Добавление веществ, способствующих кристаллизации, не является безусловно необходимым.

ФОСФОР СОСТАВА MgO/Cr

Магнезиально-окисные люминофоры, изготовленные соответствующим образом с добавлением хрома, показывают эмиссию, соответствующую сравнительно узкой полосе в красной части спектра. Относительно подробностей можно обратиться к упомянутым работам Томашека и его школы.

Литература. Tomaschek R., Deutschbein O., Ann. Phys., **14**, 753 (1932); **16**, 940 (1933); Phys. Z., **33**, 875 (1932); Tiede E., Ber. dtsch. chem. Ges., **72**, 611 (1939).

ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ZnO

Получение в чистом виде исходных материалов вполне соответствует указаниям, сделанным при описании получения цинково-сульфидных систем. Чистую ZnO можно легко получить путем прокаливания основного карбоната цинка. Для хемилюминесцентных целей самый чистый, изготовленный для цинково-сульфидных фосфо́ров ZnS прокаливают в токе

воздуха до красного каления. Для этой цели с успехом применяют кварцевую трубку и электрическую надвигающуюся трубчатую печь. В связи с не слишком значительной чувствительностью систем с ZnO можно исходить при изготовлении описываемых люминофоров также и из самых чистых солей цинка, имеющихся в продаже. Согласно опытам Куцельнига, при прокаливании ZnO с доступом водорода, т. е. при нарушении стехиометрического состава в сторону избытка цинка, получается продукт, обладающий при освещении ртутной лампой интенсивным светлозеленым свечением.

Эффекты люминесценции окисей цинка разных сортов нелегко поддаются воспроизведению. Они в значительной степени зависят от предыстории получения ZnO и от температуры прокаливания.

Литература. Kutzelnigg A., Wiener Akademieber., Abt. II b, 141, 437 (1932).

ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ Al_2O_3

С Al_2O_3 в качестве основного материала удается, согласно Тиде и Пивонка [1], получить флуоресцирующие, а также и фосфоресцирующие вещества. Для этого исходят из чистых алюминиевых квасцов. Для физически точно определенных препаратов многократная перекристаллизация не является достаточной и часто приходится, кроме нее, прибегать и к окислительной очистке путем описанной в цитируемой работе обработки чистым хлором. Для обычных целей достаточным является применение самых чистых препаратов, имеющихся в продаже, при условии их двукратной перекристаллизации.

ЛЮМИНОФОРЫ СОСТАВА Al_2O_3/Cr

Эту систему, представленную природным и соответствующим синтетическим рубином, легко получить препаративно. При исходных материалах высокой очистки образуется, как правило, продукт, способный только флуоресцировать; природный рубин также не обнаруживает в заметной степени фосфоресценции. При изготовлении этого люминофора исходят из самых чистых аммиачных квасцов, которые получаются при перекристаллизации имеющегося в продаже реактива. Для наиболее совершенного перемешивания можно исходить из $Al(OH)_3$, осажденной с $Cr(OH)_3$ действием горячего раствора NH_3. Навески подбирают таким образом, чтобы в конечном продукте содержалось 1—2,5% Cr_2O_3. В природном рубине эффект люминесценции вызывается очень незначительными следами хрома; присутствию этих же следов хрома рубин обязан своим собственным красным цветом. Однако при синтезе рубина используют 1—2,5% Cr_2O_3. Осажденные гидроокиси обезвоживают в сушильном шкафу. Прокаливание доводят до 1300° в кварцевых сосудах при помощи печи с силитовым стержнем в продолжение около 20 мин. Можно также, чтобы избежать соприкосновения со стенками сосуда, изготовить из высушенных заранее прокаленных смесей с помощью стеклянных трубок и стеклянных поршней небольшие палочки и прокаливать эти палочки, установив их свободно в вертикальном положении в кварцевом тигле. Нижние концы этих палочек можно впоследствии отбросить. Для особых физических исследований необходимо квасцы, являющиеся исходным материалом, путем обстоятельной обработки довести до исключительно высокой степени чистоты [2].

При освещении светом электрической дуги, пропускаемой между железными полюсами, наблюдается только красная флуоресценция, соответствующая изоморфному внедрению хрома; при облучении катодными лучами наблюдается также красная флуоресценция с очень скоро затухающей фосфоресценцией. У природных кристаллов последняя отсутствует. При синтезе, несмотря на изоморфную кристаллизацию, не достигается создавшееся в продолжение миллионов лет совершенство кристаллической решетки. Эмиссия синтетического продукта обнаруживает обычный спектр рубина с узкой полосой от 710 до 650 $m\mu$.

Литература. 1. Tiede E., Piwonka R., Ber. dtsch. chem. Ges., 64, 2252 (1931). 2. Tiede E., Lüders H., Ber. dtsch. chem. Ges., 66, 1681 (1933). Brockmann H., Ber. dtsch. chem. Ges., 80, 78 (1947).

ШПИНЕЛЬНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ

С люминофорами на основе корунда имеют сходство шпинельные системы. В качестве примера можно привести описание метода получения одного из флуоресцирующих препаратов титаната магния.

Mg_2TiO_4/Mn

Этот препарат получают из MgO и TiO_2 с марганцем в качестве активатора по методу прокаливания. Компонент MgO имеется в самом чистом продажном продукте в достаточно чистом, не содержащем посторонних примесей виде; для особых случаев можно сослаться на описание получения в чистом виде (см. стр. 428). Продажные препараты TiO_2, согласно имеющимся у автора данным, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым в данном случае к их чистоте. Для их получения в чистом виде

15 *г* самой чистой TiO_2, имеющейся в продаже, добавляют в довольно большой кварцевой чашке к выплавленному из 175 *г* $KHSO_4$ пиросульфату и нагревают смесь на паяльной горелке до образования прозрачного сплава. Охладившийся и измельченный сульфат титана растворяют в большом количестве воды, подкисленной путем добавления разбавленной H_2SO_4, и декантируют с нерастворившегося остатка. Затем через раствор пропускают на холоду в течение 2 час. H_2S и отфильтровывают осадок. Фильтрат по порциям упаривают наполовину, осадившуюся TiO_2 отфильтровывают и промывают горячей водой, подкисленной H_2SO, до тех пор, пока в нем не перестанет обнаруживаться присутствие ионов калия. Остаток нагревают в кварцевом тигле с крышкой на горелке Мекера до тех пор, пока не будет отогнана приставшая H_2SO_4, после чего его прокаливают, чтобы сжечь небольшое количество угля, выделенного из фильтра, и после охлаждения растирают в порошок. 0,5 *г* очищенной таким образом TiO_2 смешивают с 0,5 *г* самой чистой MgO и активируют каждый грамм Mg_2TiO_4 0,50 *мг* марганца. При этом рекомендуется встряхивать в продолжение долгого времени тонкоизмельченную TiO_2 в баночке, закрытой притертой пробкой, с одинаковым количеством тонкоизмельченной MgO, смешав обе составные части смеси в соотношении, выражаемом уравнением

$$\underset{80,64}{2MgO} + \underset{79,90}{TiO_2} = \underset{160,54}{Mg_2TiO_4}$$

Таким путем получается хорошее перемешивание. Точную дозу марганца определяют затем путем добавления по каплям заготовленного определенного раствора соли марганца, например $MnSO_4$.

Смесь окисей взмучивают порциями по 0,5 *г* приблизительно в 5 *мл* воды в маленьких стаканчиках с добавлением желательного числа капель раствора соли металла; затем при помешивании раствор выпаривают на водяной бане досуха, раздавливают сухой остаток и слегка прокаливают его в открытом кварцевом тигле. Последняя операция совершенно необходима во избежание последующего разбрызгивания остатков воды. Образование активного титаната магния осуществляют в кварцевой лодочке в трубке из высокоглиноземистой массы, нагреваемой в печи с силитовыми стержнями в продолжение около 20 мин. до 1200°. Трубку не охлаждают быстро на воздухе, но для того чтобы достичь наилучшего эффекта, ей дают охладиться в печи. Существенного улучшения можно добиться также прокаливанием в кислороде; в токе азота происходит полное затухание люминесценции. Только ортотитанат проявляет способность к люминесценции. Возбуждаемая также и при действии аналитической лампы темнокрасная флуоресценция показывает эмиссионный максимум приблизительно при 655 *мμ*. Спектр характеризуется необыкновенно узкой полосой, напоминающей цвет рубина.

Литература. Tiede E., Villain E., Ber. dtsch. chem. Ges., 73, 274 (1940). Герм. пат. заявка; Philips, Eindhoven, швейц. пат. 250074 (1946).

СИЛИКАТНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ

Многочисленные, встречающиеся в природе силикаты способны проявлять люминесценцию. В особенности же этим свойством обладают элементы редких земель, которые можно идентифицировать в качестве носителей свечения. Синтетически была подробнее изучена лишь природа виллемита и трустита, встречающихся в природе силикатов цинка, которые обязаны своей способностью к люминесценции изоморфно внедренному в их структуру силикату марганца.

Zn_2SiO_4/Mn

Для получения этого препарата известно несколько методов. По одному из них люминофор получают при прокаливании смеси ZnO с SiO_2 и с солью марганца. Однако возможно получение люминофора и путем осаждения силиката цинка из раствора $ZnSO_4$ действием Na_2SiO_3. Наконец, можно превратить ZnF_2 и SiO_2 путем прокаливания в силикат цинка [1].

Очистку цинкового компонента лучше всего производить тем же путем, какой был описан при ZnS (ZnO, например, получают путем обжига самого чистого ZnS). Чувствительность силикатных люминофоров по отношению к посторонним металлам, однако, оказывается менее значительной, чем чувствительность к ним сульфидов. Поэтому можно также быстро достигнуть цели, пользуясь самыми чистыми препаратами, имеющимися в продаже, или вполне безупречным материалом, полученным при очистке по методу адсорбции. В качестве самого чистого кремнезема можно пользоваться порошком чистого горного хрусталя. Можно рекомендовать для этой цели также очищенный по методу электроосмоса препарат «эль-

мозил». Навески следует брать соответственно уравнению

$$\underset{162,76}{2ZnO} + \underset{60,09}{SiO_2} = \underset{222,84}{Zn_2SiO_4}$$

Так, например, хорошо перемешивают 2,9 *г* ZnO, 2,1 *г* SiO_2, 22 *мг* $MnSO_4 \cdot 5H_2O$. Смесь высушивают и прокаливают при 900° в течение 2 час. Выше 750° происходит в связи с началом реакции сильное спекание и возникновение способности к люминесценции. В качестве материала для изготовления сосудов (тиглей и лодочек) весьма пригодны платина и высокоглиноземистая масса. Добавление веществ, способствующих кристаллизации, не является безусловно необходимым (можно, впрочем, добавлять до 5% сульфата щелочного металла). При осаждении содержащей марганец соли цинка раствором силиката натрия добавление сульфата щелочного металла само по себе обеспечивает плавление смеси. Путем изменения содержания марганца удается в некоторых границах смещать длину волн цвета эмиссии. Активирующее действие марганца было испытано при концентрации последнего 0,1—2%. Температура прокаливания может быть повышена до 1250°. Таким путем удается оказать влияние на величину зерен выпадающих кристаллов. Крупные кристаллы могут быть получены при значительном избытке B_2O_3 путем прокаливания при 1200—1300°.

Эмиссия люминофора, которая при хорошо образованных изоморфных цинково-марганцево-силикатных препаратах обнаруживает почти только флуоресценцию без фосфоресценции, находится в области зеленой части спектра с максимумом приблизительно при 525 *мμ*. Возбуждение ее осуществляется коротковолновыми ультрафиолетовыми (280 *мμ*) и особенно хорошо — катодными и рентгеновскими лучами. При замене цинка приблизительно на 25% бериллием можно сместить эмиссию в сторону желтой части спектра [2]. 162,8 *г* ZnO+60,1 *г* SiO_2+1,6 *г* TiO_2 вызывают синюю эмиссию.

Литература. 1. Schleede A., Gruhl A., Z. Elektrochem., **29**, 411 (1923); Gruhl A., диссертация, Berlin, 1923; Dobischek, диссертация, Berlin, 1934; Fonda G. R., J. Phys. Chem., **43**, 561 (1939); **46**, 878 (1942). 2. Schleede A., Schmidt W., герм. пат. 719230 (1935); Angew. Chem., 52, 452 (1939).

Другие методы получения. Аналогичным образом можно получить также из силиката кадмия препараты, светящиеся желтым светом при активировании их марганцем. Были сделаны попытки, кроме марганца и титана, добиться для этой цели внедрения также и других металлов. Однако эти попытки не увенчались особым успехом. Только что упомянутые редкоземельные металлы оказались пригодными для этой цели при использовании силикатов в качестве основного материала. Кремнеземистый компонент может быть при специальных препаратах заменен также окисью германия. Марганец проявляет свое действие в качестве активатора также и в ортогерманате цинка.

ВОЛЬФРАМАТНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ

$CaWO_4$ (встречающийся в природе в виде минерала шеелита) представляет собой люминофор, действующий без всяких примесей, если не считать некоторых сенсибилизирующих эффектов, обусловленных свинцом и другими металлами. В $CaWO_4$ может обнаруживаться линейный спектр примеси редкоземельных элементов, в особенности самария. Кальций может быть заменен на цинк, магний, кадмий с характеристическим изменением флуоресцентных эмиссий.

$CaWO_4$

При желании добиться получения хорошо фосфоресцирующих препаратов необходимо с величайшей тщательностью подвергать высокой очистке как компонент CaO, так и вольфраматный компонент, прежде чем они будут подвергнуты синтезу путем прокаливания. CaO необходимой степени очистки получают по методу, описанному при получении окисных и сульфидных фосфоров в тех случаях, когда лучший реактив, имеющийся в продаже, окажется недостаточно чистым. Очистка WO_3 должна быть, как впервые показали Тиде и Ример, произведена путем многократной перекристаллизации очищенного паровольфрамата аммония. Хорошо образующаяся кристаллическая структура является дальнейшей предпосылкой для проявления флуоресцирующей способности чистого $CaWO_4$, не содержащего примеси тяжелых металлов.

Свежеосажденную вольфрамовую кислоту растворяют в 25%-ном растворе аммиака. Образовавшемуся паравольфрамату аммония дают выкристаллизоваться и 2 раза перекристаллизовывают его из горячей воды. Затем раствору вольфрамата аммония, содержащему 25 *г* этого реактива в 20 *мл* концентрированного аммиака в 1 *л* воды, а также раствору $CaCl_2$, содержащему 23 *г* этой соли в 1 *л* воды, дают возможность по каплям медленно стекать из двух бюреток в один и тот же сосуд. При этом образуется зернистый и легко поддающийся отфильтровыванию осадок. После высушивания выпавший в точно стехиометрическом количестве осадок $CaWO_4$ прокаливают при 1000° в кварцевом тигле в течение 1—2 час.

Возбужденная коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами, в особенности же катодными и рентгенов-

скими лучами, синяя эмиссия характеризуется максимумом приблизительно при 460 *мμ* и, как известно, оказывает очень интенсивное действие на фотографические эмульсии (рентгеновские усиливающие пленки). Люминофоры из чистых веществ, а именно из вольфраматов цинка, кадмия и магния могут быть получены аналогичным путем. Их флуоресценция характеризуется тонами голубого цвета.

Литература. Tiede E., Riemer F., Z. Elektrochem., 29, 304 (1923); Riemer F., диссертация, Berlin, 1920.

БОРАТНЫЕ ФОСФО́РЫ

Бораты кальция, цинка и кадмия не представляют собой люминофоров, образованных чистым веществом; они способны люминесцировать лишь после добавления к ним марганца.

ФОСФО́Р СОСТАВА $Zn_2B_2O_6$/Mn

Хорошо перемешанную смесь 7,4 *г* ZnO+ +3,9 *г* H_3BO_3 (вполне достаточно пользоваться самым чистым препаратом, поступающим в продажу) с 0,21 *г* $MnCl_2 \cdot 5H_2O$ (0,5% марганца) нагревают для активирования в платиновом тигле при 1050° приблизительно в течение 1 часа. В полученном препарате ортобората цинка может быть возбуждена (в особенности катодными лучами) красновато-желтая флуоресценция, а также оранжевая фосфоресценция.

ФОСФО́Р СОСТАВА $Cd_2B_2O_6$/Mn

Составленную в соответствии с приведенной формулой смесь из 3CdO (11,59 *г*)+B_2O_3 (2,09 *г*) активируют аналогичным образом действием 0,1% марганца и подвергают прокаливанию при 900° в течение 1 часа. Получается препарат, излучающий яркокрасное свечение с максимумом эмиссии при 630 *мμ*. Путем изменения стехиометрического состава легко достигаются смещения эмиссии.

Литература. Friederich H., диссертация, Berlin, 1938.

ГАЛОГЕНИДНЫЕ ФОСФО́РЫ

ФОСФО́Р СОСТАВА NaCl/Tl

В качестве исходного материала можно пользоваться самыми чистыми реактивами, имеющимися в продаже («для анализа, с гарантией») без их дальнейшей очистки. В особых случаях достаточной является также предварительная обработка реактивов сульфидом аммония для осаждения могущих содержаться следов тяжелых металлов. Для этой цели NaCl растворяют в воде, обрабатывают несколькими каплями раствора сульфида аммония и кипятят в продолжение приблизительно 1 часа. Затем осадок несколько раз отсасывают через мембранный фильтр (ультрафильтрование по Жигмонди), выпаривают очищенный таким образом NaCl досуха и приготовляют после этого собственно фосфо́р различными путями. Активатор, в данном случае таллий, выпаривают досуха в виде нитрата или хлорида при концентрации 0,02% вместе с раствором поваренной соли, после чего приготовляют в платиновом тигле путем спекания или плавления фосфо́р. При желании получить хорошо образованные кристаллы необходимо превысить температуру плавления NaCl, находящуюся при 803° и выкристаллизовать фосфо́р из жидкого сплава (см. методы наращивания монокристаллов, стр. 71 и 72 и рис. 79). Кристалл NaCl, активированный путем добавки 0,02% таллия, или образующаяся при простом изгстовлении кристаллическая масса показывают эмиссию в области ультрафиолетовых лучей и соответствующие характерные полосы поглощения.

ФОСФО́РЫ СОСТАВА: ГАЛОГЕНИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА/ОЛОВО

По И. Рудольфу, удается возбудить при применении в качестве активатора олова в щелочных или щелочноземельных галогенидах при их облучении ультрафиолетовым светом более или менее интенсивные эмиссии видимого света. Приготовление этих препаратов осуществляют путем выпаривания водных растворов компонентов или путем сплавления или спекания основного вещества с активатором. В табл. 6 приведены характеристики систем, активированных оловом. Особую интенсивность обнаруживают эмиссии систем состава LiJ/Sn и NaJ/Sn.

Литература. Gudden B., Pohl R., Z. Phys., 21, 1 (1924); Rudolph J., диссертация, Berlin, 1939; Hüniger M., Rudolph J., Z. Phys., 117, 82 (1940).

ЛЮМИНОФО́РЫ С НИТРИДОМ БОРА

Согласно Тиде [1], можно активировать BN путем добавления к нему органических соединений, которые, впрочем, разлагаются при высоких температурах синтеза до конца.

Повидимому, при этом следы остаточного углерода внедряются в кристаллизующийся по типу графита BN. Особого внимания заслуживает наряду с возбуждением свечения при действии световых и катодных лучей также и так называемая возбудимость BN/C при соприкос-

Таблица 6

ФОСФО́РЫ СОСТАВА ГАЛОГЕНИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА—ОЛОВО

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
J^-	Зеленая	Зеленая	Желтая	Желтая	Желтая	Желто-зеленая	Зеленая	Желтая	—
Br^-	Синяя	Зелено-синяя	Зеленая	Зеленая	Зеленая	Желтая	Зелено-синяя	Сине-зеленая	Сине-зеленая
Cl^-	Синяя	Синяя	Сине-зеленая	Зеленая	Зеленая	Желтая	Фиолетовая	Синяя	Синяя

новении с пламенем, т. е. интенсивное свечение каймы свободного пламени, например несветящего пламени горелки Бунзена, или, еще лучше, при соприкосновении препарата с пламенем водорода. Для этих опытов BN втирают в асбестовую сетку или наносят его на поверхность пемзы.

BN получают по методу Вёлера [2] из буры и NH_4Cl при прокаливании и добавляют органическое соединение, например сахар, пирокатехин или терефталевую кислоту, в ходе изготовления препарата. Однако можно получить BN и по методу Дармштадта [3] из мочевины и борной кислоты с добавлением активирующего соединения.

Очистку производят по Вёлеру путем многократной перекристаллизации буры или исходят из самого чистого реактива, поступающего в продажу, и добавляют к раствору очищенной буры столь же чистого NH_4Cl при соотношении количеств буры к $NH_4Cl = 1 : 3$, растворяя хлористый аммоний в растворе буры. К этому раствору добавляют незначительное количество винной кислоты, терефталевой кислоты или раствора сахара в количестве около 1—2% по отношению к примененной исходной соли. Раствор подвергают при весьма точно соблюденных условиях выпариванию и после высушивания в электрической печи в течение около 10 мин. как можно быстрее прокаливают на паяльной горелке в платиновом или кварцевом маленьком цилиндрическом тигле с крышкой.

После этого препарат промывают горячей водой, подкисленной несколькими каплями разбавленной HCl.

Препарат показывает желто-зеленую или синюю фосфоресценцию и способность окрашивать пламя. Фосфо́ры состава BN/C могут показывать интенсивную люминесценцию также и в токе активного азота [4].

Литература. 1. Tiede E., Tomaschek H., *Z.* anorg. Chem., **147**, 111 (1925). 2. Wöhler F., Liebigs Ann., **74**, 71 (1850). 3. Darmstadt, Liebigs Ann., **151**, 255 (1869). 4. Tiede E., Schleede A., Naturwiss., **11**, 765 (1923); Tiede E., Ch.omse H., Ber. dtsch. chem. Ges., **63**, 1846 (1930).

ФОСФО́РЫ СОСТАВА БОРНАЯ КИСЛОТА—ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Особенно интенсивные эффекты фосфоресценции обнаруживают открытые Э. Тиде фосфо́ры, синтезированные на основе борной кислоты. Для их получения растворяют незначительное количество органических соединений, преимущественно ароматического ряда, в ортоборной кислоте, выпаривают раствор досуха и обезвоживают смесь до появления стеклообразных расплавов, которые после затвердевания проявляют способность люминесцировать. Для практического проведения этих синтезов можно избрать различные пути, как это будет видно из дальнейшего.

ФОСФО́Р СОСТАВА БОРНАЯ КИСЛОТА—ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА

Самую чистую H_3BO_3, имеющуюся в продаже, хорошо перетирают в ступке с чистой терефталевой кислотой при количественном соотношении 1000 : 1, затем осторожно нагревают до начала плавления на платиновой пластинке или, еще проще, на пластинке из луженого железа, например на крышке светлой консервной банки, не допуская при этом даже минимального обугливания органического вещества. При вспенивании образуются стекловидные сплавы, характеризующиеся несколько пузыристой структурой, которые при их возбуждении ультрафиолетовыми лучами обнаруживают очень светлую фосфоресценцию в области голубого цвета. Эта фосфоресценция быстро ослабевает, ее продолжительность измеряется несколькими минутами.

Литература. Tiede E., Wulff P., Ber. dtsch. chem. Ges., 55, 588 (1922); Tiede E., Ragoss A., ibid., **56**, 655 (1923).

Сводка обобщающей литературы относительно люминофоров

Литература. 1. Lenard P., Schmidt F., Tomaschek R., «Phosphoreszenz und Fluoreszenz», Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 23, Teil I u. II, Leipzig, 1928. 2. Tomaschek R., «Phosphoreszenz», Handbuch der physikalischen Optik, Bd. II, Leipzig, 1927. 3. Tomaschek R., «Darstellung und Untersuchung phosphoreszierender Stoffe», Tiede und Richter, Handbuch der Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie, Bd. IV, Leipzig, 1926. 4. Pringsheim P., «Fluoreszenz und Phosphoreszenz», Berlin, 1928. 6. Vanino L., «Die Leuchtfarben», Stuttgart, 1935. 7. Curie M., «Luminescence des corps solides», Paris, 1934. 8. Rupp H., «Die Leuchtmassen und ihre Verwendung», Berlin, 1937. 9. Fritz F., «Leuchtfarben», Berlin, 1940. 10. Riehl N., «Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz», Berlin, 1943. 11. Tiede E., «Die Lenard-Phosphore in Wissenschaft und Technik», Chem. Ztg., 59, 105 (1935); «Chemische Untersuchungen über Phosphore», Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1936—1946 (FIAT—Review), Bd. 28, Teil VI, S. 168. 12. Birus K., «Kristall—Phosphore», Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Berlin, 1942. 13. Kröger F. A., «Some Aspects of Luminescence of Solids», New York—Amsterdam, 1948. 14. Pringsheim P., Vogel M., «Lumineszenz von Flüssigkeiten und festen Körpern», Claustal, 1949. 15. Fonda G. R., Seitz F., «Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials», New York, 1948. 16. Nail N. R., «Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Material», New York—London, 1948. 17. Leverenz H. W., «Introduction to the Luminescence of Solids», New York, 1949.

РАЗДЕЛ 6

КАРБОНИЛЫ И НИТРОЗИЛЫ

Ф. ЗЕЕЛЬ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Классический метод получения карбонилов молибдена, железа, кобальта и никеля заключается в непосредственном действии CO на металлы при высоком давлении (150—200 *am*) и повышенной температуре (100—200°). Стали различных марок обычно при этих условиях вступают в реакцию с образованием $Fe(CO)_5$. Поэтому работу в этих случаях приходится проводить в таких автоклавах, в которых все части, приходящие в соприкосновение с CO, выстланы устойчивыми по отношению к CO материалами (например, сплавом серебра с медью). В связи с тем, что такие специальные автоклавы в обычных химических лабораториях в большинстве случаев не встречаются, в дальнейшем описании получения препаратов карбонилов будут указаны только такие методы, которые возможно осуществить в обычной лабораторной посуде, т. е. при нормальном давлении, или в автоклавах из обыкновенной стали.

Для осуществления этой цели были разработаны некоторые совершенно новые методы синтеза $\{Ni(CO)_4, [Co(CO)_4]_2Hg, Co(CO)_3NO\}$, для получения других карбонилов были усовершенствованы установки $[Fe(CO)_4H_2$, $Co(CO)_4 H]$. Все методы работы, которыми мы обязаны главным образом В. Хиберу и сотр., были испытаны заново.

Описание автоклавов для получения карбонилов можно найти в следующих работах: L. Mond., *Z.* anorg. Chem., **68**, 207 (1910); W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, ibid., **240**, 261 (1939).

КАРБОНИЛЫ ХРОМА, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$

Гексакарбонилы группы хрома образуются при взаимодействии CO с суспензией безводных галогенных соединений хрома, молибдена и вольфрама в растворе Гриньяра и при последующем проведении реакции гидролиза. Механизм реакции пока еще не выяснен.

В качестве сосуда для реакции применяют (рис. 304) склянку *1* емкостью приблизительно 1 *л*, закрытую резиновой пробкой с двумя отверстиями. Капельная воронка *2* во избежание закупорки во время реакции значительно расширена на своем конце. Она служит для вливания раствора Гриньяра (через трубку *3*) и одновременно для пропускания CO (через кран *4*). Трубка с краном *5* служит для вывода газа и во время реакции остается закрытой или при необходимости может также служить для пропускания через реакционное пространство CO. Склянку помещают в хорошо

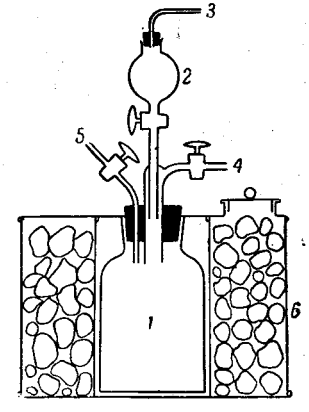


Рис. 304. Получение гексакарбонилов группы хрома.

1—реакционная склянка; *2*—капельная воронка; *3*—трубка для вливания раствора Гриньяра и пропускания CO; *4,5*—краны; *6*—железная баня со льдом.

подобранную для нее по размерам баню *6* со льдом. Весь прибор во время реакции энергично встряхивают на механической мешалке. Для наблюдения за поглощением CO применяют калиброванный газометр, который присоединен при помощи крана *4* через включенное по пути устройство для высушивания (содержащее на конце P_2O_5) к реакционному сосуду.

В реакционную склянку, предварительно наполненную азотом, вносят хлорид металла, 10 *г* тонкоперемолотого безводного $CrCl_3$ или 17 *г* возогнанного $MoCl_5$ или 20 *г* WCl_6 (0,05 моля), после чего сосуд эвакуируют и затем в него пропускают CO. Через капельную воронку в сосуд приливают смесь, состоящую из 50 *мл* абсолютного эфира и 50 *мл* абсолютного бензола. После этого склянку присоединяют к источнику CO.

Гриньяровский раствор получают из 12 *г* магния (0,5 моля), 54 *г* C_2H_5Br и около 300 *мл* абсолютного эфира. Этот раствор приливают сначала несколькими более значительными порциями приблизительно по 5 *мл*, а затем по каплям к суспензии хлорида металла. За наступлением реакции с CO, а также за ее дальнейшим течением можно наблюдать при помощи включенной по пути промывной склянки, наполненной концентрированной H_2SO_4 при закрытом кране капельной воронки. Следует учитывать, что поглощение CO иногда по невыясненным причинам временно приостанавливается, а затем наступает снова. После прибавления всего раствора Гриньяра встряхивание продолжают до тех пор, пока еще будет поглощаться CO. Это продолжается обычно в течение 4—6 час. В среднем поглощается 7 *л*, а в некоторых случаях даже до 9 *л* CO.

Образовавшийся буро-красный продукт реакции осторожно выливают для проведения гидролиза в смесь льда с разбавленной H_2SO_4, после чего вместе с эфиром и бензолом подвергают его перегонке с водяным паром. Эту перегонку продолжают до тех пор (3—4 часа), пока еще в наклонно поставленном холодильнике будет наблюдаться конденсация карбонила в виде красивых белых кристаллов. Эфирно-бензольный слой дестиллята отделяют и водную часть экстрагируют еще 3—4 раза эфиром. Соединенные эфирные вытяжки концентрируют путем отгонки эфира, причем температура не должна превышать 60°. Наконец, остаток смывают в небольшой стаканчик и дают ему кристаллизоваться в ледяном шкафу.

Выход сырого карбонила очень колеблется и составляет для $Cr(CO)_6$ не больше 2 *г*. Он значительно выше для $W(CO)_6$, достигая 3—4 *г*. Значительно более высокий выход $Cr(CO)_6$ (до 67%) получают в автоклаве при более высоком давлении CO (от 35 до 70 *am*).

Для очистки гексакарбонилов от приставших к ним сильно пахнущих органических продуктов их лучше всего тотчас же подвергнуть возгонке в вакууме.

Свойства. Мол. вес $Cr(CO)_6$ 220,1; $Mo(CO)_6$ 264,0; $W(CO)_6$—352,0. Эти соединения образуют бесцветные, отличающиеся сильным лучепреломлением, орторомбические и изоморфные друг с другом кристаллы, хорошо растворимые в индифферентных органических растворителях, в которых они легко поддаются возгонке. $Cr(CO)_6$ плавится в запаянной трубке при 149—150°. По сравнению со всеми другими карбонилами металлов гексакарбонилы выделяются своей исключительной устойчивостью. Их пары разлагаются при температуре выше 120°. При этом металлы отлагаются в форме металлических зеркал.

Литература. Hieber W., Romberg E., Z. anorg. Chem., 221, 321 (1935); Owen B. B., English J., Jr., Cassidy H. C., Dundon A. V., J. Am. Chem. Soc., 69, 1723 (1947).

ПЕНТАКАРБОНИЛ ЖЕЛЕЗА

$Fe(CO)_5$

$Fe(CO)_5$ является техническим продуктом, который может быть получен по методике классического синтеза карбонилов путем взаимодействия CO с мелкораздробленным железом:

$$\underset{55,85}{Fe} + \underset{112,0\ л}{5CO} = \underset{195,90}{Fe(CO)_5}$$

Для препаративных работ в области карбонильных соединений железа он служит исходным материалом. Его самостоятельное получение в лаборатории невыгодно. К тому же для этого необходимо располагать и упомянутыми на стр. 826 специальными автоклавами. Путь для препаративного получения менее значительных количеств $Fe(CO)_5$, к которому можно прибегнуть с помощью обычного лабораторного автоклава, указан при описании синтеза препарата $Fe(CO)_4J_2$.

Свойства. $Fe(CO)_5$ представляет собой при обычной температуре желтую маслянистую жидкость. D^{20} 1,46.

Давление пара между 0° и 102,7° подчиняется уравнению $\lg p = 7{,}349 - 1681/T$. При —20° $Fe(CO)_5$ кристаллизуется в виде игольчатых моноклинных кристаллов; при 102,6° он перегоняется без разложения при атмосферном давлении. $T_{крит.}$ 285—288°. При пропускании через горячую стеклянную трубку между 200 и 350° образуется металлическое зеркало железа. В темноте $Fe(CO)_5$ не изменяется; свет разлагает $Fe(CO)_5$ с образованием $Fe_2(CO)_9$ и (CO) (сохранять его следует поэтому в склянках из коричневого стекла!). На воздухе

легко загорается (осторожно!) и горит с выделением Fe_2O_3. В воде $Fe(CO)_5$ почти нерастворим, однако легко растворяется во многих органических растворителях, в частности в бензоле, бензине, эфире, ледяной уксусной кислоте и в ацетоне.

ДИФЕРРУМЭННЕАКАРБОНИЛ

$Fe_2(CO)_9$

$Fe_2(CO)_9$ образуется из $Fe(CO)_5$ при разложении на свету:

$$2Fe(CO)_5 = Fe_2(CO)_9 + CO$$
$$391{,}80 \qquad 363{,}79 \qquad 22{,}4\ л$$

20 *г* $Fe(CO)_5$ растворяют в 40 *мл* ледяной уксусной кислоты или уксусного ангидрида и раствор подвергают в атмосфере водорода или в вакууме непосредственному действию солнечного света. Начинается быстро помутнение и кристаллизация $Fe_2(CO)_9$. Образующуюся CO вытесняют водородом или повторно откачивают. После многочасового освещения образующиеся кристаллы отфильтровывают, промывают их спиртом и эфиром и высушивают на воздухе. Минимальный выход составляет 30% теоретического (5 *г*). При возобновлении освещения маточного раствора снова выделяется $Fe_2(CO)_9$.

Свойства. Блестящие, оранжевые, гексагональные листочки. D^{18} 2,085. Практически нерастворим в эфире, петролейном эфире, бензоле; немного растворим в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, лучше растворим в пиридине. При обычной температуре устойчив на сухом воздухе. При нагревании до 100—120° разлагается по уравнению

$$2Fe_2(CO)_9 = 2Fe(CO)_5 + 2Fe + 8CO$$

Литература. Speyer E., Wolf H., Ber. dtsch. chem. Ges., 60, 1424 (1927).

ТЕТРАКАРБОНИЛ ЖЕЛЕЗА

(триферрумдодекакарбонил)

$[Fe(CO)_4]_3$

$Fe(CO)_4$ образуется при дегидрировании $Fe(CO)_4H_2$. При этом получение последнего и окисление могут быть проведены в одной стадии.

а) ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРА $Fe(CO)_4H_2$

$$Fe(CO)_5 + 2NaOH = Fe(CO)_4H_2 + Na_2CO_3$$
$$195{,}90 \qquad 80{,}02 \qquad 169{,}91 \qquad 106{,}00$$

В наполненную азотом двухлитровую колбу приливают 14 *мл* (20 *г*) $Fe(CO)_5$ и 60 *мл* метанола и встряхивают смесь до полного перемешивания обеих жидкостей. После этого добавляют 30 *мл* 50%-ного раствора едкого натра. Взаимодействие щелочи с пентакарбонилом протекает при обычной температуре и заканчивается после минутного встряхивания. Во избежание разложения смесь охлаждают до 0°. Полученный раствор тотчас же после добавления NaOH оказывается молочно-мутным вследствие образования труднорастворимого $[CH_3O \cdot CO]Na$. При доступе воздуха, полное устранение которого не является необходимым, сейчас же появляется темнокоричнево-красная окраска.

б) ОКИСЛЕНИЕ ДЕЙСТВИЕМ MnO_2

$$3Fe(CO)_4H_2 + 3MnO_2 = [Fe(CO)_4]_3 + 3MnO +$$
$$509{,}73 \qquad 260{,}79 \qquad 503{,}67 \qquad 212{,}79$$
$$+ 3H_2O$$
$$54{,}06$$

К свежеприготовленному раствору $Fe(CO)_4H_2$ медленно добавляют при непрерывном встряхивании водную суспензию MnO_2, которую получают из 35 *г* $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, 5,6 *мл* Br и 20 *г* NaOH и очищают по методу декантации. Окраска реакционного раствора тотчас же переходит в темнозеленую. Неиспользованную двуокись марганца переводят в раствор действием $FeSO_4$, растворенного в серной кислоте, или $NaHSO_3$. В заключение добавляют 100 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают смесь по окончании сильного выделения газа с обратным холодильником еще приблизительно в течение ½ часа на водяной бане. При этом образовавшийся $Fe(CO)_4$ сбивается в комочки и всплывает вследствие своего гидрофобного характера в виде темнозеленой кристаллической массы на поверхность жидкости. Его отсасывают на стеклянном фильтре, промывают горячей разбавленной серной кислотой, водой, спиртом и петролейным эфиром и взвешивают в эксикаторе. Выход 90% теоретического количества (15—16 *г*).

Свойства. Темнозеленые, почти черные квадратные таблички с сильным дихроизмом. D^{18} 1,996. Нерастворим в воде, мало растворим с образованием темнозеленого раствора в таких органических растворителях, как бензол, петролейный эфир, эфир, ацетон, легче растворим в $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$. В противоположность другим карбонилам железа очень чувствителен к действию воздуха.

Литература. Hieber W., Z. anorg. Chem., 204, 171 (1932).

КАРБОНИЛЫ КОБАЛЬТА

$[Co(CO)_4]_2$; $[Co(CO)_3]_4$

$[Co(CO)_4]_2$ образуется при разложении гидрида $Co(CO)_4H$ при температуре более высо-

кой, чем точка плавления последнего:

$$2Co(CO)_4H = [Co(CO)_4]_2 + H_2$$
$$343{,}98 \qquad 341{,}96 \qquad 22{,}4\ л$$

Некоторому количеству $Co(CO)_4H$ (см. стр. 834) дают возможность медленно испаряться из охлаждающей бани в атмосфере CO при —30°. После его испарения остается кристаллизующийся в виде красивых оранжево-красных кристаллов $[Co(CO)_4]_2$.

Другой метод получения. $Co(CO)_4$ может быть получен также путем синтеза при высоком давлении непосредственно из металлического кобальта и CO [L. Mond, H. Hirtz, M. D. Cowap, Z. anorg. Chem., 68, 215 (1910)].

Свойства. Оранжевые кристаллы, нерастворимые в воде, растворимые в спирте, эфире и других органических растворителях. Разлагаются на воздухе с образованием фиолетового основного карбоната кобальта. Т. пл. 51°; после плавления одновременно начинается очень медленное разложение с образованием трикарбонила кобальта $[Co(CO)_3]_4$. Это разложение отчетливо заметно при температуре 53°, а при температуре 60° протекает настолько быстро, что через 2 суток доходит до конца. Образовавшийся согласно реакции

$$Co(CO)_4 = Co(CO)_3 + CO$$

трикарбонил образует после перекристаллизации из теплого бензола глубоко черные кристаллы.

Литература. Hieber W., Mühlbauer F., Ehmann E. A., Ber. dtsch. chem. Ges., 65, 1090 (1932).

НИКЕЛЬКАРБОНИЛ

$Ni(CO)_4$

$Ni(CO)_4$ образуется уже при действии CO на суспензию NiS в растворе щелочи. Для препаративного получения $Ni(CO)_4$ можно особенно рекомендовать реакцию, протекающую в растворе аммиаката сульфоксилата никеля

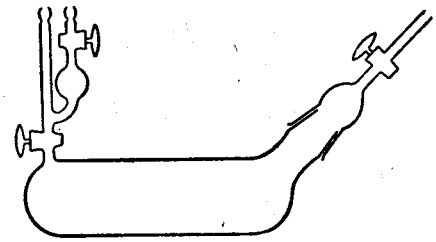


Рис. 305. Прибор для механического встряхивания без доступа воздуха.

$(H_3N_x)NiSO_2$. Этот раствор легко получить из $NiSO_4$, NH_3 и $Na_2S_2O_4$:

$$NiSO_4 + Na_2S_2O_4 + (x+2)NH_3 + H_2O \rightarrow$$
$$(\cdot 7H_2O) \quad (\cdot 2H_2O)$$
$$280{,}90 \quad 210{,}16$$
$$\rightarrow (H_3N)_xNiSO_2 + Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_3$$
$$(H_3N)_xNiSO_2 + H_2O + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4 +$$
$$89{,}6\ л \qquad 170{,}73$$
$$+ (NH_4)_2SO_3 + (x-2)NH_3$$

В первую очередь, пользуясь вместительной склянкой для интенсивного промывания газов, к которой может быть присоединен изображенный на рис. 305 сосуд для встряхивания, составляют установку, изображенную на рис. 306. Названная установка состоит из большой U-образной трубки, оба колена которой наполнены кусочками $CaCl_2$ величиной с горошину,

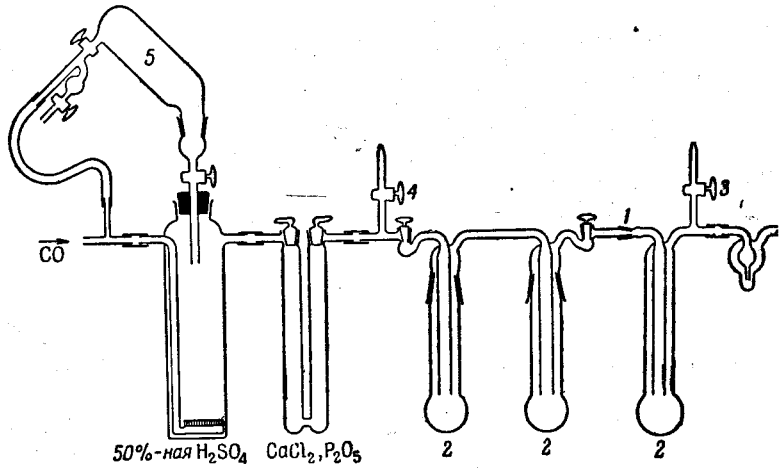


Рис. 306. Прибор для получения никелькарбонила, гидридов карбонилов и нитрозилкарбонилов.

1—пришлифованное соединение трубок; *2*—конденсационные сосуды; *3*, *4*—краны; *5*—сосуд для встряхивания.

а также фосфорным ангидридом, перемешанным со стеклянными бусами, из трех конденсационных сосудов *2* и двух Т-образных трубок с кранами. В конце установки присоединен счетчик пузырьков. Последовательность соединения перечисленных частей изображена на рис. 306; части могут быть соединены при помощи коротких отрезков резиновых трубочек при условии непосредственного стыка краев стеклянных трубок. Пришлифованным должно быть только соединение трубок *1*. Это соединение позволяет подключать оба припаянных друг к другу конденсационных сосуда *2* к вакуумной установке.

В эффективно действующую промывную склянку наливают раствор 14,0 *г* (0,05 моля) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в 400 *мл* воды и 60 *мл* 25%-ного раствора NH_3. В заранее хорошо высушенный сосуд для встряхивания помещают 12,5 *г* $Na_2S_2O_4$ (приблизительно 80%-ного), приливают при встречно направленной струе азота 30 *мл* концентрированного раствора NH_3 и 80 *мл* воды, растворяют при встряхивании все содержимое и затем прикрепляют сосуд для встряхивания *5*, как это изображено на рисунке, при помощи резиновой пробки к промывной склянке. После этого пропускают тщательно очищенную от следов карбонила и от воздушного кислорода окись углерода через прозрачный синий раствор соли никеля (II) и через несколько минут начинают медленно приливать к этому раствору в течение приблизительно 20 мин. при непрерывном выравнивании давления аммиачный раствор дитионита. Образующийся тотчас же $Ni(CO)_4$ вымораживают в конденсационных сосудах при помощи охлаждающих бань из сухого льда и ацетона (или спирта); не вступившая в реакцию CO может, после того как только установится умеренная скорость течения газа, быть зажжена у крана *3*. При зажигании CO у крана *4* можно наблюдать ярко светящееся характерное «карбонильное пламя».

Через 5 час. раствор соли никеля становится почти бесцветным; незначительное разложение раствора, протекающее в течение реакции и обнаруживающееся по выделению зеркального налета NiS_x на стенках сосуда, является неизбежным. Путем перегонки в токе CO удается получить в совершенно чистом виде карбонил, вымороженный преимущественно в первом конденсационном сосуде. Таким образом можно получить около 7,5 *г*, т. е от 5,5 до 6 *мл* $Ni(CO)_4$, соответственно, 85—90% по отношению к теоретическому выходу.

Свойства. Бесцветная жидкость. Т. пл. —25°. Т. кип. 43°. D^{20} 1,310. $T._{крит.}$ около 200°; $давление_{крит.}$ 30 *атм*. Нерастворим в воде, растворим в органических растворителях. Постепенно окисляется на воздухе, горит после зажигания ярко светящим пламенем. Смесь с воздухом обладает взрывчатыми свойствами. При пропускании через трубку, нагретую до температуры 180—200°, образует блестящее никелевое зеркало. Пар чрезвычайно ядовит.

Литература. Hieber W., Fischer E. O., Böckly E., Z. anorg. Chem., **269**, 308 (1952).

ДИЭТИЛЕНДИАМИНДИФЕРРУМПЕНТАКАРБОНИЛ

$Fe_2en_2(CO)_5$

$$2Fe(CO)_5 + 2en = Fe_2en_2(CO)_5 + 5CO$$
$$391{,}80 \quad 120{,}2 \quad 371{,}95 \quad 112{,}0\ л$$

Получение этого соединения возможно только при тщательном исключении доступа влаги. Как этилендиамин (но не гидрат этилендиамина!), так и применяемый в качестве растворителя пиридин должны быть вполне обезвожены. Присутствие пиридина является весьма существенным условием течения этой реакции. Реакция с успехом может быть проведена в реакционном сосуде *1*, изображенном на рис. 307, с присоединением сбоку стеклянным фильтром *2* и с насаженной капельной воронкой *3*. В сосуде *1*, направленном книзу, раствор 1,4 *г* диамина в 20 *мл* пиридина обрабатывают 8 *г* $Fe(CO)_5$, после чего сосуд *1* закрывают пробкой, пришлифованной к горловине *4*, и через кран *5*, а также через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 устанавливают связь этого сосуда с внешним воздухом. После этого раствор нагревают на водяной бане в течение 4—5 час. до 80°. По прошествии приблизительно 1 часа в растворе, окрасившемся за это время в красный цвет, наступает выделение газа, которое прекращается лишь ближе к концу реакции. После охлаждения к сосуду присоединяют воронку *3* к горловине *4*. Выделившееся в значительном количестве вещество

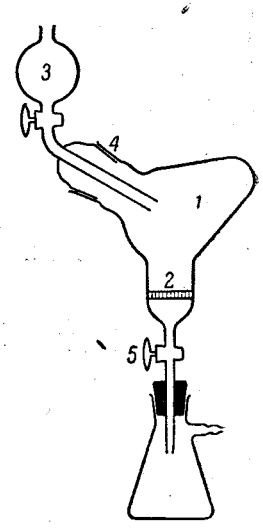


Рис. 307. Получение диэтилендиаминдиферрумпентакарбонила.

1—реакционный сосуд; *2*—стеклянный пористый фильтр; *3*—капельная воронка; *4*—горловина реакционного сосуда; *5*—кран.

отфильтровывают через стеклянный фильтр *2* и промывают пиридином и абсолютным эфиром. Для окончательной очистки вещество снова растирают с эфиром и отсасывают. Выход составляет около 2,6 *г* (60% от теоретически требуемого количества из расчета на диамин).

Свойства. Кирпично-красные, моноклинные (или триклинные) сильно блестящие призмы, довольно устойчивые, нерастворимые в органических растворителях (также и в пиридине).

Литература. Hieber W., Sonnekalb F., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 563 (1928).

ПИРИДИНФЕРРУМТРИКАРБОНИЛ, ТРИПИРИДИНДИФЕРРУМТЕТРАКАРБОНИЛ

$Fe(CO)_3Py$, $Fe_2(CO)_4Py_3$

$$\underset{335,78}{2Fe(CO)_4} + \underset{79,1}{Py} \xrightarrow{0^\circ} \underset{218,98}{Fe(CO)_3Py} + \underset{195,90}{Fe(CO)_5} \quad [95\%]$$

$$\underset{167,89}{Fe(CO)_4} + \underset{79,1}{Py} \xrightarrow{0^\circ} \underset{218,98}{Fe(CO)_3Py} + \underset{22,4\ л}{CO} \quad [5\%]$$

$$\underset{437,96}{2Fe(CO)_3Py} + \underset{79,1}{Py} \xrightarrow{>40^\circ} \underset{461,04}{Fe_2(CO)_4Py_3} + \underset{44,8\ л}{2CO}$$

Получение этих веществ должно проводиться при самом тщательном исключении доступа воздуха в атмосфере азота; это может лучше всего быть осуществлено в реакционном сосуде, изображенном на рис. 307.

В колбу вносят 5 *г* $Fe(CO)_4$ и сначала это вещество очищают от присутствия всегда имеющихся в нем незначительных количеств Fe_3O_4. Этого можно достичь, покрывая сначала сырой продукт небольшим слоем CH_3OH и затем нагревая его на водяной бане с приблизительно 20%-ной HCl в течение 4—6 час. без доступа кислорода. После этого в токе азота осадок отсасывают через стеклянный фильтр, промывают разбавленной соляной кислотой, абсолютным метанолом и, наконец, абсолютным эфиром и высушивают в высоком вакууме. К горловине *4* (рис. 307) реакционного сосуда присоединяют вместо капельной воронки *3* пришлифованную пробку и этот сосуд присоединяют через кран *5* и через охлаждающую ловушку к вакуумному насосу.

Очищенный таким образом $Fe(CO)_4$ приводят во взаимодействие в эвакуированном сосуде с 6 *мл* самого чистого, не содержащего влаги и воздуха пиридина сначала при температуре 0°. Реакция начинается при сильном вспенивании и выделении CO и через очень короткое время заканчивается; одновременно первоначальный зеленый цвет раствора $Fe(CO)_4$ переходит в интенсивно красный цвет. Через ½ часа осадок отсасывают и слегка промывают пиридином, затем абсолютным петролейным эфиром и абсолютным эфиром и высушивают в высоком вакууме. Выход составляет 2,3 *г* (70% теоретически ожидаемого количества); остаток содержится в маточном растворе.

При проведении реакции при более высокой температуре (>40°) получают приблизительно через 24 часа соединение $Fe_2(CO)_4\ Py_3$. Это соединение можно получить и непосредственно из $Fe(CO)_5$ и пиридина в запаянной трубке при температуре от 120 до 140°.

Свойства. Оба соединения очень похожи друг на друга по внешнему виду и химическим свойствам: они окрашены в почти черный или темнокрасный цвет и представляют собой чрезвычайно пирофорные кристаллы.

Литература. Hieber W., Becker E., Ber. dtsch. chem. Ges., **63**, 1414 (1930); Hieber W., Mühlbauer F., ibid., **65**, 1088 (1932).

• ДИПИРИДИНХРОМТЕТРАКАРБОНИЛ, ТРИПИРИДИНХРОМТРИКАРБОНИЛ

$Cr(CO)_4Py_2$, $Cr(CO)_3Py_3$

$$\underset{220,07}{Cr(CO)_6} + \underset{158,2}{2Py} = \underset{322,25}{Cr(CO)_4Py_2} + \underset{44\ л}{2CO}$$

$$\underset{220,07}{Cr(CO)_6} + \underset{237,3}{3Py} = \underset{373,34}{Cr(CO)_3Py_3} + \underset{67,2\ л}{3CO}$$

1 *г* $Cr(CO)_6$ и 5 *мл* самого чистого безводного пиридина нагревают в запаянной трубке в течение около 2 час. до 210°. Из полученного темнокоричневого раствора выделяется после охлаждения значительная часть $Cr(CO)_6$ без изменения. Этот раствор отфильтровывают в небольшую дестилляционную установку и быстро отгоняют бо́льшую часть пиридина в токе азота. По охлаждении выкристаллизовывается соединение $Cr(CO)_4Py_2$, причем добавление петролейного эфира повышает выход. При применении для указанной реакции 10—15 *мл* пиридина и при повторении после выпуска CO нагревания в запаянной трубке образуется $Cr(CO)_3\ Py_3$.

Легче, чем в случае $Cr(CO)_6$, протекает замещение пиридином в случае $Mo(CO)_6$. Последнее соединение переходит в $Mo(CO)_3\ Py_3$ при многочасовом нагревании с пиридином до 135°.

Свойства. $Cr(CO)_4Py_2$. Тупые желто-бурые призмы; при нагревании это соединение выделяет пиридин и окрашивается в черно-коричневый цвет.

$Cr(CO)_3Py_3$: желто-красные или красные, устойчивые по отношению к действию воздуха призмы, очень легко выделяющие пиридин.

Литература. Hieber W., Mühlbauer F., Z. anorg. Chem., 221, 341 (1935).

о-ФЕНАНТРОЛИННИКЕЛЬДИКАРБОНИЛ

$Ni(CO)_2C_{12}H_8N_2$

$$Ni(CO)_4 + C_{12}H_8N_2 = C_{12}H_8N_2 \cdot Ni(CO)_2 + 2CO$$
$$170{,}73 \quad 180{,}20 \quad 294{,}91 \quad 44{,}8\ л$$

Это соединение легко образуется из раствора эквимолекулярных количеств компонентов в ацетоне или абсолютном спирте. Быстро начинающемуся выделению CO предшествует кроваво-красное окрашивание реакционного раствора. По мере выделения газа образуется вещество в виде игол сантиметровой длины. После отсасывания продукт промывают абсолютным спиртом и затем петролейным эфиром.

Свойства. Рубиново-красные иглы с сильным блеском, очень устойчивые. Воздух медленно разлагает кристаллы только в присутствии влаги, причем окраска их переходит в зеленую.

Литература. Hieber W., Mühlbauer F., Ehmann E. A., Ber. dtsch. chem. Ges., 65, 1098 (1932).

ГАЛОГЕНИДЫ ТЕТРАКАРБОНИЛЖЕЛЕЗА

$Fe(CO)_4X_2$

I. Эти соединения получаются проще всего при взаимодействии в органических растворителях $Fe(CO)_5$ и галогенов:

$$Fe(CO)_5 + Cl_2,\ Br_2,\ J_2 = Fe(CO)_4Cl_2,$$
$$195{,}90 \quad 70{,}91 \quad 159{,}83 \quad 253{,}82 \quad 238{,}80$$
$$Fe(CO)_4Br_2,\ Fe(CO)_4J_2 + CO$$
$$327{,}72 \quad 421{,}71 \quad 22{,}4\ л$$

$Fe(CO)_4Cl_2$ получают в чистом виде лишь при температуре $-20°$ путем медленного пропускания хлора в 1 *М* раствор $Fe(CO)_5$ в петролейном эфире. Незначительное разложение исходного продукта не оказывает влияния на чистоту препарата. Выход достигает приблизительно 60% теоретического. $Fe(CO)_4Cl_2$ представляет собой желтый порошок, который уже при обычной температуре выделяет обильное количество CO и приобретает серый цвет. **$Fe(CO)_4Br_2$**. Это соединение получают, медленно смешивая компоненты в 2 *л* петролейного эфира при охлаждении льдом и без доступа влаги. Полученное вещество тотчас же выпадает в виде красно-бурого порошка. Выход составляет 75% теоретически ожидаемого.

$Fe(CO)_4J_2$. Для получения этого соединения синтез проводят, растворив компоненты в абсолютном эфире при незначительном избытке $Fe(CO)_5$ (приблизительные концентрации растворов $Fe(CO)_5$—2 *М*, иода—0,5 *М*). При выпаривании выделяется названное выше соединение в виде черных крупных кристаллов. Выход достигает теоретической величины.

Свойства. Галогениды карбонила железа чувствительны к действию света. При взаимодействии с водой образуются (в случае хлорида и бромида почти мгновенно, в случае иодида—лишь при нагревании) растворы соответствующих солей железа (II).

Термическое разложение галогенидов карбонилов железа представляет собой удобный путь для получения безводных галогенидов железа (II) в мелкораздробленном виде.

II. **$Fe(CO)_4J_2$** может быть получен путем синтеза под давлением из безводного FeJ_2 при давлениях CO выше 6,3 *am*. Таким образом, получение этого соединения доступно при помощи обычного лабораторного автоклава.

$$FeJ_2 + 4CO = Fe(CO)_4J_2$$
$$309{,}67 \quad 89{,}6\ л \quad 421{,}71$$

Реакцию проводят, растворив компоненты в абсолютном эфире и применяя для этого 50 *мл* эфира на 1 *г* FeJ_2. Автоклав следует очищать путем эвакуирования и вытеснения окисью углерода присутствующего воздуха. CO можно нагнетать непосредственно из баллона. Выход достигает теоретической величины. Однако продолжительность поглощения CO находится в сильной зависимости от соотношения поверхности к объему реакционного раствора и может (при неподвижных системах) иногда измеряться несколькими сутками.

III. $Fe(CO)_4J_2$ может быть легко переведен в $Fe(CO)_5$ путем отщепления иода действием меди:

$$5Fe(CO)_4J_2 + 10Cu = 10CuJ + 4Fe(CO)_5 + Fe$$
$$2108{,}55 \quad 635{,}4 \quad 783{,}60$$

Тесную смесь $Fe(CO)_4J_2$ с мельчайшим порошком меди в весовом соотношении 1 : 1 нагревают в токе CO сначала до 40°, затем медленно повышают температуру до 55°. Образовавшийся $Fe(CO)_5$ выделяется в присоединенной U-образной трубке, охлажденной до $-50°$. Выход составляет 30% по отношению к теоретическому количеству. При работе в автоклаве при давлении CO, достигающем 10 *am*, выход становится практически количественным, так как протекающая при нормальном давлении реакция

$$Fe(CO)_4J_2 = FeJ_2 + 4CO$$

становится невозможной. $Fe(CO)_5$ можно при этом отогнать из вставного сосуда, содержащего продукт реакции.

Литература. I. Hieber W., Bader G., Ber. dtsch. chem. Ges., 61, 1717 (1928); Hieber W.,

Lagally H., Z. anorg. Chem., 245, 295 (1940); Hieber W., Wirsching A., ibid., 245, 35 (1940).
II. Hieber W., Lagally H., Z. anorg. Chem., 245, 305 (1940).
III. Hieber W., Lagally H., Z. anorg. Chem., 245, 295 (1940).

ГИДРИД КАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА

$Fe(CO)_4H_2$

Растворы щелочных, щелочноземельных и аммониевых солей гидрида $Fe(CO)_4H_2$ образуются при встряхивании $Fe(CO)_5$ с растворами или с суспензиями соответствующих гидроокисей без доступа кислорода. Путем добавления кислот из этих растворов может быть выделен гидрид в свободном виде:

$$\underset{195,90}{Fe(CO)_5} + \underset{120,03}{3NaOH} = \underset{191,90}{[Fe(CO)_4H]Na} + Na_2CO_3 + H_2O$$

$$\underset{191,90}{[Fe(CO)_4H]Na} + \underset{98,09}{H_2SO_4} \rightleftharpoons \underset{169,87}{Fe(CO)_4H_2} + NaHSO_4$$

Эта реакция может быть проведена в такой же установке (рис. 305 и 306), какая была указана при описании метода получения $Ni(CO)_4$. В сосуд для встряхивания емкостью около 200 *мл* насасывают после его полного эвакуирования масляным насосом 7 *мл* $Fe(CO)_5$ [=10 *г*, соответственно 0,1 моля] и затем 25 *г* NaOH, растворенного в 50 *мл* прокипяченной воды, после чего споласкивают остаток исходных веществ небольшим количеством воды и наполняют сосуд азотом, совершенно не содержащим воздуха (или окисью углерода). После пятичасового интенсивного механического встряхивания реакция заканчивается, и при условии тщательного исключения доступа кислорода образуется вполне однородный светло-желтый раствор натриевой соли $Fe(OH)_4H_2$. После этого в промывную склянку для интенсивного промывания наливают 50 *мл* разбавленной пополам концентрированной H_2SO_4, присоединяют к склянке сосуд для встряхивания и через всю установку пропускают окись углерода, не содержащую воздуха (газ можно, после того как будет установлена умеренная скорость его пропускания, зажечь у Т-образного отростка с краном *3*).

После охлаждения содержащейся в промывной склянке для интенсивного промывания жидкости приблизительно до температуры от — 10 до — 15° (охлаждение льдом + NaCl) и после охлаждения конденсационных сосудов *2* до — 80° (сухим льдом с ацетоном) можно начинать реакцию разложения щелочного раствора гидрида. Для этого раствор медленно по каплям вливают в склянку для интенсивного промывания. Выделившийся гидрид переносится током CO в конденсационные сосуды и выделяется в них в твердом виде (если этого не случится, то это будет свидетельствовать о том, что температура охлаждающих бань слишком высока или что скорость пропускания тока CO слишком велика). По окончании разложения пропускают еще CO до тех пор (около 1 часа), пока при зажигании газа у крана *4* не будет более появляться «карбонильное пламя» [см. $Ni(CO)_4$]. Собравшийся в первых двух конденсационных сосудах гидрид еще не является чистым; он содержит еще продукты своего разложения $Fe(CO)_5$ и $Fe(CO)_3$, а иногда также и продукт окисления $Fe(CO)_4$. Для получения в чистом виде гидрид необходимо подвергнуть повторному фракционированию в высоком вакууме при — 40° и вымораживанию при — 80°. Последняя очистка для удаления $Fe(CO)_5$, который часто все-таки в небольшом количестве присутствует в препарате (так как он все еще продолжает образовываться во время перегонки вследствие исключительной неустойчивости гидрида), достигается путем быстрой повторной перегонки в охлажденный жидким воздухом приемник.

Ввиду того что отделение и получение в чистом виде свободного гидрида карбонила требует затраты значительного времени, рекомендуется начинать разложение кислотой в начале рабочего дня. $Fe(CO)_1H_2$ может сохраняться в подходящих предварительно охлажденных жидким воздухом эвакуированных сосудах в течение неограниченно долгого времени.

Свойства. $Fe(CO)_4H_2$ представляет собой при температуре жидкого воздуха совершенно бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. —70°. Самопроизвольное разложение прозрачной, как вода, легкоподвижной жидкости по уравнению:

$$2Fe(CO)_4H_2 = Fe(CO)_5 + Fe(CO)_3 + 2H_2$$

становится заметным уже приблизительно при —10°, при этом сначала продукт разложения окрашен в слабый красный цвет в результате образования $Fe(CO)_3$; однако разложение становится окончательным лишь при более высокой температуре. Присутствие в гидриде даже следов $Fe(CO)_3$ и $Fe(CO)_5$ можно легко установить по появлению бледнокрасной, соответственно, бледножелтой окраски. Отсутствие такой окраски только при температуре ниже —10° служит весьма чувствительным признаком чистоты $Fe(CO)_4H_2$. В газообразном состоянии гидрид имеет чрезвычайно тошнотворный запах.

Литература. Hieber W., Vetter H., Z. anorg. Chem., 212, 145 (1933).

ГИДРИД ТЕТРАКАРБОНИЛКОБАЛЬТА $Co(CO)_4H$

В присутствии небольшого количества цианида CO поглощается щелочной суспензией $Co(OH)_2$; при этом образуется раствор соли $Co(CO)_4H$ со щелочным металлом. Из этого раствора можно быстро выделить действием кислоты свободный гидрид

$$\underset{(\cdot 6H_2O)}{2Co(NO_3)_2} + 11CO + 12KOH =$$
$$582{,}16 \qquad 246{,}4\ л \qquad 673{,}32$$
$$= \underset{420{,}16}{2Co(CO)_4K} + 4KNO_3 + 3K_2CO_3 + 6H_2O$$

$$[Co(CO)_4]K + \underset{98{,}09}{H_2SO_4} = \underset{171{,}99}{Co(CO)_4H} + KHSO_4$$

Для этого пользуются такой же установкой (рис. 305 и 306), какая была описана выше для получения $Fe(CO)_4H_2$. Однако полезно включить после склянки для интенсивного промывания еще и обычную пустую промывную склянку, так как при разложении кислотой щелочного раствора гидрида наступает сильное вспенивание.

В эвакуированный сосуд для встряхивания последовательно насасывают раствор 14,6 *г* ($^1/_{20}$ моля) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 30 *мл* воды, 10 *мл* воды, раствор 22,4 *г* KOH в 22 *мл* воды, 10 *мл* воды, раствор 3,2 *г* KCN в 6 *мл* воды и, наконец, 10 *мл* воды. Затем через кран, включив по пути склянку для интенсивного промывания со щелочным раствором пирогаллола, сосуд присоединяют к газометру, содержащему 6 *л* CO, и после пропускания газа при помощи другого крана в течение короткого времени вытесняют действием CO газы, сосуд закрывают и сильно встряхивают механическим путем. Поглощение CO можно заметить по изменению пирогаллола в промывной склянке; поглощение требует затраты большего или меньшего времени в зависимости от интенсивности встряхивания и иногда становится почти количественным; во время поглощения первоначально коричневая суспензия переходит в желтый раствор, который после полного поглощения CO почти не содержит суспендированного вещества и представляет собой раствор $Co(CO)_4K$.

Выделение свободного гидрида протекает так же, как было указано при описании синтеза $Fe(CO)_4H_2$ (см. описание предыдущего синтеза). Для разложения солей требуется при указанной выше загрузке затрата 50 *мл* разбавленной вдвое концентрированной кислоты. Под конец гидрид перевозгоняется в высоком вакууме из охлаждающей бани, имеющей температуру $-30°$, в более сильно охлажденный конденсационный сосуд.

Свойства. Чистый гидрид в твердом состоянии совершенно бесцветен и имеет кристаллическое строение. При $-26{,}2°$ он плавится с образованием светложелтой жидкости, которая при несколько более высокой температуре окрашивается в темножелтый цвет вследствие начинающегося разложения с образованием $[Co(CO)_4]_2$. В газообразном состоянии $Co(CO)_4H$ имеет весьма тошнотворный запах и чрезвычайно ядовит.

Литература. Hieber W., Schulten H., Z. anorg. Chem., **232**, 29 (1937); Blanchard A. A., Gilmont P., J. Am. Chem. Soc., **62**, 1192 (1940).

ФЕРРУМТЕТРАКАРБОНИЛ РТУТИ $Fe(CO)_4Hg$

$$\underset{195{,}90}{Fe(CO)_5} + \underset{296{,}68}{HgSO_4} + H_2O = \underset{368{,}50}{Fe(CO)_4Hg} + CO_2 + H_2SO_4$$

7,5 *г* ($^1/_{40}$ моля) $HgSO_4$ растворяют в 50 *мл* приблизительно 10%-ной серной кислоты и к раствору прибавляют при встряхивании 3,5 *мл* (5 *г*) $Fe(CO)_5$.

Через короткое время при комнатной температуре выделяется газ и образуется темножелтый мелкокристаллический осадок $Fe(CO)_4Hg$. Его отфильтровывают и сначала несколько раз промывают разбавленной H_2SO_4, 2—3 раза 2 н. HCl и затем водой и ацетоном, после чего высушивают в вакууме.

Свойства. В обычных растворителях нерастворим, разлагается при температуре приблизительно 150° с выделением железа, ртути и окиси углерода. При действии $HgCl_2$ на $Fe(CO)_5$ образуется соединение $Fe(CO)_4Hg_2Cl_2$.

Литература. Hock H., Stuhlmann H., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 2097 (1928); **62**, 431 (1929).

КОБАЛЬТОКАРБОНИЛ РТУТИ $[Co(CO)_4]_2Hg$

$[Co(CO)_4]_2Hg$ образуется при осаждении раствора одной из солей $Co(CO)_4H$ действием солей ртути (II). Наиболее подходящим препаративным методом является проведение реакции в аммиачном растворе:

$$\underset{378{,}04}{2[Co(CO)_4]NH_4} + \underset{271{,}52}{HgCl_2} = \underset{542{,}57}{[Co(CO)_4]_2Hg} + 2NH_4Cl$$

Для этого приготовляют, как было указано при описании синтеза $Co(CO)_4H$ (см. выше), однако с половинной загрузкой, раствор калиевой соли названного соединения и насасывают в предварительно эвакуированный сосуд для

встряхивания последовательно 25 *мл* насыщенного раствора NH_4Cl (приблизительно 10 *г* NH_4Cl) и 3,5 *г* $HgCl_2$ в 100 *мл* воды. Тотчас же выпадает тяжелый осадок цвета охры, состоящий из $[Co(CO)_4]_2Hg$, $HgNH_2Cl$ и следов ртути. Реакционный сосуд после этого немедленно открывают, осадок без особых мер предосторожности отсасывают и по два раза промывают водой и разбавленной HCl (для растворения $HgNH_2Cl$) и, наконец, снова водой. После высушивания сырого продукта в эксикаторе его для очистки растворяют в небольшом количестве ацетона, обрабатывают водой до остающегося помутнения и оставляют стоять в ледяном шкафу для кристаллизации.

Другие методы получения. $[Co(CO)_4]_2Hg$ можно синтезировать из раствора $[Co(CO)_4]NH_4$, в свою очередь полученного по «дитионитному методу» (см. $Ni(CO)_4$, стр. 830) [W. Hieber, E. O. Fischer, E. Böckly, Z. anorg. Chem., 269, 308 (1952)].

Аналогичным образом могут быть получены путем обменного разложения и другие производные $Fe(CO)_4H_2$ и $Co(CO)_4H$ с тяжелыми металлами. Производные $Co(CO)_4H$ с цинком, кадмием, ртутью, индием и таллием можно получить непосредственно путем синтеза при высоком давлении из металлических компонентов и CO.

Свойства. Оранжевые иглы очень устойчивые, нерастворимые в воде и в разбавленных кислотах, не отличающихся окислительными свойствами; легко растворимы в отличие от $Fe(CO)_4Hg$ в спирте, эфире, ацетоне, бензоле и т. п. растворителях. Это легко доступное соединение является очень пригодным исходным продуктом для получения других карбонильных соединений кобальта. Так, например, при взаимодействии с растворами сульфидов щелочных металлов его удается снова превратить в щелочные соли $Co(CO)_4H$, из которых могут быть получены гидрид и $Co(CO)_4$.

Литература. Hieber W., Schulten H., Z. anorg. Chem., 232, 24 (1937); Hieber W., Fack E., ibid., 236, 101 (1938); Hieber W., Teller U., ibid., 249, 43 (1942).

ДИНИТРОЗОДИКАРБОНИЛ ЖЕЛЕЗА, НИТРОЗОТРИКАРБОНИЛ КОБАЛЬТА

$Fe(NO)_2(CO)_2$, $Co(NO)(CO)_3$

Нитрозилкарбонилы железа и кобальта образуются проще всего при взаимодействии растворов щелочных солей карбонилгидридов с эквивалентным количеством нитрита и при последующем разложении образовавшихся соединений кислотой. Для этой цели лучше всего подходит уксусная кислота; при взаимодействии с нею $Co(CO)_4H$ не разлагается:

$$\underset{191,90}{[Fe(CO)_4H]Na} + \underset{138,02}{2NaNO_2} + \underset{180,15}{3HC_2H_3O_2} = \underset{171,89}{Fe(NO)_2(CO)_2} + 2CO + 3NaC_2H_3O_2 + 2H_2O$$

$$\underset{193,98}{[Co(CO)_4]Na} + \underset{69,01}{NaNO_2} + \underset{120,10}{2HC_2H_3O_2} = \underset{172,98}{Co(NO)(CO)_3} + CO + 2NaC_2H_3O_2 + H_2O$$

За исключением добавления нитрита к раствору гидрида, которое осуществляют путем насасывания раствора нитрита непосредственно перед разложением кислотой, практический метод получения этого соединения является точно таким же, какой был указан при описании гидридов. Необходимое для разложения количество уксусной кислоты составляет для навесок, приведенных в указанных случаях, около 50 *мл* ледяной уксусной кислоты. Для получения в чистом виде эти соединения перегоняют, соответственно, возгоняют в высоком вакууме при возможно более низкой температуре. При этих условиях они могут быть конденсированы и запаяны в стеклянные трубки.

Свойства. $Fe(NO)_2(CO)_2$—темнокрасное вещество, кристаллизующееся в виде прекрасных кристаллов; т. пл. 18,5°; в жидком состоянии этот препарат обнаруживает большую склонность к переохлаждению; температура разложения 50°; нерастворим в воде, растворим в органических растворителях; на воздухе быстро окисляется; перегонка без значительного разложения возможна лишь при температурах ниже 15°.

$Co(NO)(CO)_3$: вишнево-красная очень летучая жидкость; т. пл. —1,05°; т. кип. 48,6°; температура разложения 55°; нерастворима в воде и очень устойчива при хранении под водой; легко смешивается со спиртом, эфиром, ацетоном, бензином и другими органическими растворителями во всех соотношениях.

Литература. Hieber W., Anderson J. St., Z. anorg. Chem., 208, 238 (1932); 211, 132 (1933); Seel F., ibid., 269, 40 (1952).

ГАЛОГЕНИДЫ ДИНИТРОЗОКОБАЛЬТА

$(NO)_2CoCl$, $(NO)_2CoBr$, $(NO)_2CoJ$

$$\underset{259,70}{2CoCl_2} + \underset{65,38}{Zn} + \underset{89,6\ л}{4NO} = \underset{308,84}{2(NO)_2CoCl} + ZnCl_2$$

$$\underset{437,54}{2CoBr_2} + Zn + 4NO = \underset{397,76}{2(NO)_2CoBr} + ZnBr_2$$

$$\underset{625,52}{2CoJ_2} + 4NO = \underset{491,74}{2(NO)_2CoJ} + J_2$$

Необходимый для этого синтеза прибор состоит из стеклянной трубки длиной приблизительно 70 *см* и внешним диаметром 2 *см*, на которую надвинут металлический блок длиной 15 *см* с высверленным каналом для термометра. Блок нагревают газовой горелкой; установка температуры происходит автоматически с применением газового реле и контактного термометра. Реакционная трубка соединена при

помощи Т-образной насадки таким образом, что попеременно можно пропускать либо совершенно сухой азот, либо NO. NO получают действием приблизительно 20%-ной серной кислоты на $NaNO_2$; ее очищают от примеси NO_2 путем промывания 50%-ным раствором KOH, затем последовательно высушивают действием концентрированной H_2SO_4, $CaCl_2$, NaOH и P_2O_5. Все части прибора связаны друг с другом при помощи пришлифованных соединений или спаяны.

Для получения иодистого соединения около 2 *г* безводного CoJ_2 помещают в фарфоровой лодочке в переднюю часть стеклянной трубки, к которой затем присоединяют промывную склянку с концентрированной серной кислотой. Следы влаги, которые при этом уже поглощаются иодидом, должны быть прежде всего удалены путем нагревания в металлическом блоке до 130° в тока азота. После охлаждения азот вытесняют окисью азота и затем снова повышают температуру до 70—80°. При этом реакция взаимодействия NO с CoJ_2 протекает с выделением теплоты так энергично, что в замкнутом приборе создается пониженное давление; одновременно улетучиваются значительные количества иода. Вещество спекается и приобретает фиолетовый блеск. После этого температуру реакции повышают до 105° и поддерживают ее до тех пор (около 15—20 час.), пока пар иода не будет вытеснен бурым паром образовавшегося соединения $(NO)_2CoJ$. В заключение в лодочке остается коричнево-черная вязкая масса.

Для очистки продукт реакции под конец подвергают возгонке. Для этой же цели лодочку передвигают по направлению против тока азота в противоположный задний конец реакционной трубки и повышают температуру до 115°. Начинающаяся возгонка становится заметной по коричневому налету, и при дальнейшем ее течении образуются прекрасные достигающие $1^1/_2$ *см* длины, гибкие черно-коричневые блестящие кристаллы.

Получение хлористых и бромистых соединений осуществляется таким же путем, однако к смеси приходится в этих случаях примешивать приблизительно 20%-ный избыток металла, связывающего галогены, как, например, цинковой пыли или кобальта в порошке.

Свойства. Мол. вес $(NO)_2CoCl$ 182,4; $(NO)_2CoBr$ 226,9; $(NO)_2CoJ$ 273,9.

Эти соединения образуют при их возгонке красивые, блестящие, как алмазы, коричнево-черные иглы, часто достигающие длины 1 *см*; т. пл. $(NO)_2CoCl$ 101°; $(NO)_2CoBr$ 116°; $(NO)_2CoJ$ 131°. Свежеполученные соединения в течение некоторого времени устойчивы на воздухе, но через несколько часов кристаллы уже теряют свой поверхностный блеск и разлагаются на протяжении нескольких суток с выделением NO. Растворимость этих соединений в воде повышается в последовательности J—Br—Cl; при этом они частично разлагаются.

Другое применение метода. Соответствующим образом можно, наконец, при взаимодействии $FeHal_2+Zn+NO$ получить также и динитрозилгалогениды железа $(NO)_2FeHal$, которые представляют собой основные вещества солей Руссина.

Литература. Hieber W., Marin R., Z. anorg. Chem., 240, 241 (1939); Hieber W., Nast R., ibid., 244, 23 (1940).

ДИНИТРОЗИЛФЕРРУМСУЛЬФИД НАТРИЯ*

$Na[(NO)_2FeS]\cdot 4H_2O$

$$2(NH_4)[(NO)_7Fe_4S_3] + 6NaOH =$$
$$(\cdot H_2O)$$
$$113{,}15 \qquad 24{,}01$$
$$= 6Na[(NO)_2FeS] + 2Fe(OH)_3 + N_2O + 2NH_3 + H_2O$$
$$(\cdot 4H_2O)$$
$$145{,}81$$

(Числа уменьшены в 10 раз)

3 *г* черной аммониевой соли Руссина обливают 10 *мл* 10%-ного раствора NaOH и смесь нагревают на водяной бане при 80° до исчезновения запаха NH_3 (приблизительно 15 мин.). Выделившуюся $Fe(OH)_3$ отсасывают через стеклянный фильтр и красно-бурый раствор выпаривают в вакууме над $CaCl_2$. После приблизительно однодневного стояния выделяются красивые черно-красные кристаллы, которые отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают 0,1%-ным раствором NaOH и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Синоним. Красная натриевая соль Руссина.

Свойства. Мол. вес $Na[(NO)_2FeS]$ 170,92; $Na[(NO)_2FeS]\cdot 4H_2O$ 242,99. Черно-красные кристаллы; в виде порошка окрашены в красно-коричневый цвет. Растворимы в воде, спирте, нерастворимы в эфире. После удаления избытка щелочи уже через короткое время наступает превращение в черную соль Руссина.

---

* Применяемая в данном случае и при описании синтеза следующих препаратов номенклатура основана на строении комплексных солей, в анионах которых группа NO так же, как и в нитрозилкарбонилах, связана в виде иона NO^+. См. F. Seel, Z. anorg. Chem., 249, 308 (1942). [В русской литературе эти соединения иногда обозначаются как «нитрозосоединения».— *Прим. перев.*]

ГЕПТАНИТРОЗИЛТЕТРАФЕРРУМТРИСУЛЬФИД АММОНИЯ

$NH_4[(NO)_7Fe_4S_3]\cdot H_2O$

$$52FeSO_4 + 42NaNO_2 + 34(NH_4)_2S(68NH_3 + 34H_2S) +$$
$$(\cdot 7H_2O)$$
$$144{,}59 \qquad 28{,}98 \qquad 11{,}58 \qquad 7{,}6\ л$$
$$+ 42H_2O = 6[(NO)_7Fe_4S_3]NH_4 + 28Fe(OH)_3 + 16S +$$
$$(\cdot H_2O)$$
$$33{,}94 \qquad 29{,}93 \qquad 5{,}13$$
$$+ 21Na_2SO_4 + 31(NH_4)_2SO_4{}^*$$

(Числа уменьшены в 100 раз)

Раствор 8 *г* $NaNO_2$** в 40 *мл* воды смешивают с раствором $(NH_4)_2S$, полученным путем насыщения 5 *мл* 22%-ного раствора аммиака сероводородом, последующего добавления 5 *мл* аммиака такой же концентрации и разбавления 30 *мл* воды. Смесь нагревают до кипения. При этом раствор приобретает темнокоричневый цвет. Затем в один прием добавляют раствор 20 *г* $FeSO_4\cdot 7H_2O$ в 160 *мл* воды и снова быстро нагревают жидкость до сильного кипения. Уже до достижения точки кипения начинается реакция, при которой выпадает осадок $Fe(OH)_3$ и серы, что можно установить по переходу черной окраски в коричневую. Почти одновременно начинается выделение нитрозных газов. Для получения хорошего выхода является существенным, чтобы это выделение газа было подавлено. Этого можно добиться путем добавления в течение всего процесса кипячения 25 *мл* 15%-ного аммиака небольшими порциями. После 15-минутного кипячения смесь еще в горячем состоянии как можно быстрее фильтруют через две воронки Бюхнера, пользуясь умеренным вакуумом, достигаемым действием водоструйного насоса. Уже во время фильтрования в фильтрате выделяются мельчайшие кристаллы черной аммониевой соли Руссина. Для получения более крупных кристаллов фильтрат снова нагревают до растворения соли, ставят в горячую водяную баню и дают охладиться раствору вместе с баней. Выход 1,7 *г*.

Синоним. Черная аммониевая соль Руссина.

Свойства. Мол. вес $NH_4[(NO)_7Fe_4S_3]\cdot H_2O$ 565,7. Твердые моноклинные кристаллы с алмазным блеском; растворимы в воде с образованием раствора темнокоричневого цвета; устойчивы до 80°.

Другие методы получения. Соответствующим путем можно получить также и щелочные соли того же типа. Однако при этом нет необходимости применять для реакции избыток нитрита.

Литература. Pawel O., Ber. dtsch. chem. Ges., **12**, 1953 (1879); **15**, 2607 (1882).

ДИНИТРОЗИЛФЕРРУМЭТИЛСУЛЬФИД

$[(NO)_2FeSC_2H_5]_2$

$$2FeSO_4 + 4KOH + C_2H_5SH + 2NO =$$
$$(\cdot 7H_2O)$$
$$556{,}12 \qquad 224{,}44 \qquad 62{,}14 \qquad 44{,}8\ л$$
$$= (NO)_2FeSC_2H_5 + Fe(OH)_3 + 2K_2SO_4 + H_2O$$
$$177{,}00$$

В изображенный на рис. 305 прибор для встряхивания помещают 27,8 *г* (0,1 моля) $FeSO_4\cdot 7H_2O$, после чего из прибора эвакуируют воздух. Затем в него насасывают 140 *мл* кипяченой воды, встряхивают до растворения соли и, наконец, добавляют раствор 11,2 *г* KOH и 3,1 *г* C_2H_5SH (3,7 *мл*, 0,05 *моля*) в 25 *мл* воды. После этого сосуд присоединяют к газометру, содержащему над щелочью 2,5 *л* NO, и сосуд встряхивают при помощи машины. Образующаяся сначала густая грязного цвета кашеобразная масса из $Fe(OH)_2$ и $Fe(SC_2H_5)_2$ приобретает темнооливково-зеленый цвет и становится легкоподвижной. Уже к самому концу поглощения NO, которое сначала протекает очень быстро и продолжается приблизительно в течение $1^1/_2$ часа, окраска становится светло-коричневой. На дне колбы, а иногда и на поверхности жидкости появляется незначительное количество глубоко черных кристаллов. Перед тем как открыть колбу, следует вытеснить NO азотом. Отделение черных кристаллов от $Fe(OH)_3$, отличающейся более низким удельным весом, может быть осуществлено путем декантации и взмучивания. Лучший выход (до 80%) можно, однако, получить путем центрифугирования и экстрагирования на центрифуге 1 раз абсолютным спиртом и 3—4 раза эфиром. Для получения этого вещества в чистом виде его растворяют в горячем абсолютном спирте и дают фильтрату медленно охладиться.

---

* Это уравнение реакции, состоящей из следующих отдельных стадий:

$42\cdot[2Fe^{2+} + NO_2^- + H_2O = Fe(NO)^{2+} + Fe^{3+} + 2OH^-]$,

$28\cdot[Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3]$,

$16\cdot[2Fe^{3+} + S^{2-} = 2Fe^{2+} + S]$,

$18\cdot[2Fe(NO)^{2+} + S^{2-} = [(NO)_2FeS]^- + Fe^{3+}]$,

$6\cdot[3(NO)_2FeS]^- + Fe(NO)^{2+} = [(NO)_7Fe_4S_3]^-$.

** Это количество приблизительно в 2 раза больше теоретически требуемого; тем самым учитывается разложение содержащегося в растворе NH_4NO_2.

Свойства. Черные моноклинные кристаллы с красивым блеском; т. пл. 78°; препарат нерастворим в воде, трудно растворяется в спирте, легче растворяется в эфире, а также в CS_2, $CHCl_3$ и C_6H_6 с образованием красно-желтого вещества.

Литература. Hofmann K. A., Wiede O. F., Z. anorg. Chem., 9, 300 (1895); Reihlen H., Friedolsheim A., Liebigs Ann., 457, 71 (1927).

ДИНИТРОЗИЛФЕРРУМТИОСУЛЬФАТ КАЛИЯ

$K[(NO)_2FeS_2O_3]\cdot H_2O$

$$\underset{(\cdot 7H_2O)}{2FeSO_4} + 4K_2S_2O_3 + 4NO =$$
556,12 761,32 *89,6 л*

$$= 2K[(NO)_2FeS_2O_3] + K_2S_4O_6 + 2K_2SO_4$$
$(\cdot H_2O)$
570,24

Для получения этого производного красной соли Руссина встряхивают, как было описано выше (см. предыдущий синтез), смесь концентрированных водных растворов 28 *г* (0,1 моля) $FeSO_4\cdot 7H_2O$ и 40 *г* $K_2S_2O_3$ в атмосфере NO. Газ, в особенности в течение первого часа, быстро поглощается, раствор окрашивается сначала в интенсивно коричневый цвет и затем выделяется $K[(NO)_2FeS_2O_3]\cdot H_2O$ в виде блестящих, как латунь, листочков. Осадок отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают над концентрированной H_2SO_4 в вакууме.

Свойства. Мол. вес $K[(NO)_2FeS_2O_3]\cdot H_2O$ 258,1. В холодной, а также в теплой воде очень трудно растворим; при кипячении в воде происходит разложение. Получение натриевой соли $Na[(NO)_2FeS_2O_3]$ осуществляют совершенно аналогичным путем. Кристаллизация протекает в этом случае медленнее вследствие более значительной растворимости продукта. Наконец совершенно аналогичным путем можно получить и соответствующие соединения кобальта и никеля—$K_3[(NO)_2\cdot Co(S_2O_3)_2]$ и $K_3[(NO)Ni(S_2O_3)_2]$.

Литература. Hofmann K. A., Wiede O. F., Z. anorg. Chem., 8, 319 (1895); Manchot W., Ber. dtsch. chem. Ges., 59, 2445 (1926).

НИТРОЗИЛПЕНТАЦИАНОМОЛИБДАТ КАЛИЯ (НИТРОЗИЛМОЛИБДЕНПЕНТАЦИАНИД КАЛИЯ)

$K_4[(NO)Mo(CN)_5]\cdot H_2O$

$$MoO_3 + 5KCN + 6[NH_3OH]Cl + 5KOH =$$
143,95 325,60 417,00 280,55

$$= K_4[(NO)Mo(CN)_5] + 2N_2 + NH_3 + 6KCl + 13H_2O$$
412,46

Эта реакция основана на восстановительном действии NH_2OH и на реакции диспропорционирования этого соединения с образованием NOH и NH_3.

10 *г* растертого в порошок MoO_3 обливают насыщенным на холоду раствором KOH (20 *г*) и при помешивании к раствору приливают дестиллированную воду, до тех пор пока не наступит растворение. К полученному раствору добавляют 40 *г* KCN в виде насыщенного водного раствора и фильтруют смесь через стеклянный фильтр. В прозрачный фильтрат вносят 7,5 *г* $NH_2OH\cdot HCl$ и перемешивают смесь до образования прозрачного раствора. При этом раствор окрашивается в красный цвет. Затем его нагревают на водяной бане и через 30 мин. к нему добавляют некоторое количество концентрированного раствора KOH.

При этом красный цвет становится более бледным, переходя в светложелтый; затем цвет постепенно переходит в фиолетовый. С появлением фиолетового цвета начинается выделение NH_3, и очень скоро осаждается фиолетовое NO-соединение. Его отфильтровывают, промывают осадок спиртом и эфиром, растворяют в возможно меньшем количестве горячей воды и быстро отфильтровывают в холодный 50%-ный раствор едкого кали. Не позже чем через ночь выпадает темнофиолетовое кристаллическое соединение, которое промывают спиртом и эфиром и высушивают в вакууме. Выход достигает приблизительно 40% теоретического.

Свойства. Соединение отличается гигроскопичностью; на воздухе разлагается; при этом оно приобретает лимонно-желтый цвет. При хранении в атмосфере азота оно отличается неограниченной устойчивостью. В вакууме его можно нагревать до 180° без разложения. При этом не наблюдается выделения кристаллизационной воды.

Соединение легко растворимо только в воде. Во всех обычно применяемых органических растворителях, таких, как спирт, эфир, бензол, ацетон, пиридин, хлороформ, оно нерастворимо. Водный раствор весьма неустойчив, разлагается уже после непродолжительного времени и при этом обесцвечивается.

Литература. Hieber W., Nast R., Gehring G., Z. anorg. Chem., 256, 173 (1948).

НИТРОЗИЛПЕНТАЦИАНОМАНГАНАТ КАЛИЯ (НИТРОЗИЛМАНГАНПЕНТАЦИАНИД КАЛИЯ)

$K_3[(NO)Mn(CN)_5]$

$$K_3[Mn(CN)_6] + 2[NH_3OH]Cl + 3KOH =$$
328,35 139,00 168,33

$$= K_3[(NO)Mn(CN)_5] + KCN + 2KCl + NH_3 + 4H_2O$$
332,34

16,4 *г* $K_3[Mn(CN)_6]$ ($^1/_{20}$ моля) растворяют в 100 *мл* 15%-ного раствора KCN и к раствору последовательно прибавляют 7 *г* $NH_2OH\cdot HCl$ (твердого) и 8,4 *г* KOH, растворенного в 20 *мл*

воды. Раствор после этого медленно нагревают, и он скоро начинает изменять свою окраску через бурую до фиолетовой. При этом—в данном случае в результате гидролитического расщепления $K_3[Mn(CN)_6]$—выделяется некоторое количество $Mn(OH)_3$ в виде хлопьев. Конец реакции можно установить по темнофиолетовой окраске раствора и по прекращению выделения NH_3. После охлаждения раствор слабо подкисляют уксусной кислотой и обрабатывают 18,5 *г* $Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$, растворенными в 60 *мл* воды. При этом образуется розово-красный, объемистый, однако хорошо фильтрующийся осадок $Mn_3[(NO)Mn(CN)_5]_2$:

$$K_3[(NO)Mn(CN)_5] + 1^1/_2Mn(C_2H_3O_2)_2 =$$
$$(\cdot 4H_2O)$$
$$332{,}34 \qquad 367{,}63$$
$$= {}^1/_2Mn_3[(NO)Mn(CN)_5]_2 + 3KC_2H_3O_2$$
$$297{,}44$$

Осадок тщательно промывают и выдерживают в смеси 35 *г* K_2CO_3 со 120 *мл* воды:

$${}^1/_2Mn_3[(NO)Mn(CN)_5]_2 + 1^1/_2K_2CO_3 =$$
$$297{,}44 \qquad 207{,}30$$
$$= K_3[(NO)Mn(CN)_5] + 1^1/_2MnCO_3$$
$$332{,}34$$

После слабого нагревания, если нужно, смесь фильтруют, затем слабо подкисляют уксусной кислотой и осаждают путем прибавления значительного избытка спирта. Сначала образуется хлопьевидный осадок, который, однако, после многодневного стояния превращается в тонкие темнофиолетовые кристаллы. Эти кристаллы отфильтровывают и промывают спиртом. После стояния над P_2O_5 вещество выделяет всю содержащуюся в нем кристаллизационную воду и превращается в сине-фиолетовый безводный $K_3[(NO)Mn(CN)_5]$. Выход 80—90%.

Литература. Hieber W., Nast R., Proeschel E., Z. anorg. Chem., 256, 167 (1948).

НИТРОЗИЛПЕНТАЦИАНОФЕРРАТ НАТРИЯ (НИТРОЗИЛФЕРРУМПЕНТАЦИАНИД НАТРИЯ)

$Na_2[(NO)Fe(CN)_5] \cdot 2H_2O$

$$K_4[Fe(CN)_6] + 6HNO_3 = H_2[(NO)Fe(CN)_5] +$$
$$(\cdot 3H_2O)$$
$$422{,}43$$
$$+ 4KNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2$$
$$H_2[(NO)Fe(CN)_5] + Na_2CO_3 =$$
$$= Na_2[(NO)Fe(CN)_5] + H_2O + CO_2$$
$$(\cdot 2H_2O)$$
$$297{,}99$$

40 *г* $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ растворяют при нагревании в стакане емкостью приблизительно 400 *мл* в 60 *мл* воды. К раствору добавляют при помешивании 64 *мл* азотной кислоты (D 1,24) и выдерживают смесь при умеренной температуре на водяной бане до тех пор, пока капля бурой жидкости не перестанет давать с раствором $FeSO_4$ синий осадок, и пока не начнется образование темнозеленого осадка. Через 1—2 дня смесь нейтрализуют действием Na_2CO_3, причем необходимо тщательно избегать избытка Na_2CO_3. Нейтрализованный раствор нагревают до кипения, фильтруют, а затем быстро упаривают. После этого ему дают охладиться и добавляют к нему приблизительно равный объем спирта. Таким путем осаждают большую часть образовавшегося KNO_3. Фильтрованием отделяют осадок и снова быстро упаривают раствор для возможно более быстрого удаления спирта. Из упаренного темнокрасного раствора выделяются при стоянии кристаллы, которые отсасывают и промывают небольшим количеством холодной воды. Путем повторного упаривания можно добыть из маточного раствора еще дополнительное количество кристаллов.

Синоним. Нитропруссидный натрий.

Свойства. Рубиново-красные бипирамиды ромбической системы, растворимые в 2,5 частях воды при 16°.

КАРБОНИЛПЕНТАЦИАНОФЕРРАТ НАТРИЯ (КАРБОНИЛФЕРРУМПЕНТАЦИАНИД НАТРИЯ)

$Na_3[(CO)Fe(CN)_5]$

$Na_3[(CO)Fe(CN)_5]$ можно легко получить при взаимодействии CO с $Na_3[Fe(OH)_2(CN)_5]$, который, в свою очередь, может быть получен из нитропруссида натрия:

а) $$Na_2[(NO)Fe(CN)_5] + [NH_3OH]Cl + Na_2CO_3 =$$
$$(\cdot 2H_2O)$$
$$297{,}99 \qquad 69{,}50 \qquad 106{,}00$$
$$= Na_3[Fe(OH_2)(CN)_5] + NaCl + N_2O + CO_2 + H_2O$$
$$272{,}96 \qquad 58{,}46$$

20 *г* нитропруссидного натрия растворяют вместе с 10 *г* Na_2CO_3 в 80 *мл* воды и затем при охлаждении льдом к раствору добавляют раствор 7 *г* $[NH_3OH]Cl$ в небольшом количестве воды. Тотчас же начинается выделение газов, и жидкость окрашивается в бурый цвет с зеленым оттенком. Через час осаждают путем прибавления тройного объема спирта продукт реакции сначала в виде коричневой смолистой массы. Путем повторного растворения в воде и осаждения метанолом получают $Na_3[Fe(OH_2)(CN)_5]$

в виде желтого порошка. Следует только следить за тем, чтобы температура не превышала 5°, так как в противном случае образуется $Na_4[Fe(CN)_6]$ с выделением гидроокислов железа:

б) $Na_3[Fe(OH_2)(CN)_5] + CO = Na_3[(CO)Fe(CN)_5] + H_2O$

272,96 *22,4 л* 282,95

13 *г* свежеполученного аквокомплекса растворяют в 35 *мл* кипяченой воды и засасывают раствор в эвакуированную трехгорлую колбу, снабженную не пропускающей воздуха механической мешалкой, капельной воронкой и трубками для ввода и вывода газа. Колбу наполняют окисью углерода, предварительно промытой щелочным раствором пирогаллола; перед этим колбу многократно наполняют CO, каждый раз эвакуируя ее. При сильном перемешивании мешалкой раствор сначала очень быстро поглощает CO; через 24 часа после поглощения около 98% вычисленного количества этого газа реакция практически заканчивается. На время реакции колбу следует ограждать от действия света. Из образовавшегося зеленосинего раствора продукт реакции осаждают путем прибавления к раствору 200 *мл* спирта, содержащего 0,5 *г* NaOH. Осадок отсасывают на воздухе и после промывания небольшим количеством абсолютного спирта получают комплексный продукт реакции в «чистом для анализа» состоянии.

Ввиду того что $Na_3(CO)Fe(CN)_5$ в некоторой степени растворим в спирте, рекомендуется спирто-водный фильтрат подвергнуть еще дальнейшей обработке. Для этой цели фильтрат при давлении, равном приблизительно 12 *мм* рт. ст., выпаривают досуха на водяной бане при температуре 40—50°, остаток растворяют в возможно меньшем количестве воды и отфильтровывают от могущей выделиться $Fe(OH)_3$. Раствор доводят в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 до кристаллизации, после которой остается лишь незначительное количество маточного раствора. Полученные кристаллические иглы отсасывают, промывают небольшим количеством абсолютного этанола и высушивают при 110°. Выход до 90%.

Свойства. Бледножелтые иглы, поразительно малореакционноспособные.

Литература. Hieber W., Nast R., Bartenstein Chr., Z. anorg. Chem., 272, 32 (1953).

РАЗДЕЛ 7

СПЛАВЫ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Г. БРАУЕР

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Сплавы получают в лаборатории чаще всего из отдельных металлических компонентов путем их сплавления. Этот метод обеспечивает простейшую возможность их дозировки и достижения желательного состава. Пользуясь термической фазовой диаграммой системы металлов, в большинстве случаев удается получить определенные интерметаллические соединения. Иногда возникают трудности в отношении достижения требуемой однородности материала в целом в связи с потерями вещества вследствие выгорания и испарения компонентов или их взаимодействия с материалом стенок сосудов.

По сравнению с этим методом все другие методы получения сплавов в лаборатории имеют меньшее значение, хотя в отдельных случаях и может оказаться весьма успешным метод получения сплава путем химического или электролитического восстановления соединений металлов или метод выделения специальных интерметаллических соединений из соответствующих основных сплавов в качестве остатка после растворения основных металлов. Во всяком случае, знакомство с термическими фазовыми диаграммами соответствующей системы металлов дает громадные преимущества. Должны быть обязательно использованы имеющиеся литературные данные, относящиеся к этим диаграммам [1].

При чрезвычайно большом числе возможных и известных сплавов и интерметаллических соединений, естественно, в этой книге не может быть дано исчерпывающее описание всех методов их получения. Еще в меньшей степени можно думать об описании в настоящем разделе хотя бы важнейших подобных соединений в отдельности. Поэтому в нижеследующем разделе дано описание лишь некоторых избранных типичных методов лабораторного получения таких сплавов, которые, как это можно предположить, могли бы послужить примером для получения сплавов другого состава. Из числа отдельных препаратов в этом разделе будут подробно описаны лишь немногие, имеющие специальный характер.

Необходимо также указать, что методы получения металлических соединений часто весьма сходны с методами получения полуметаллических и неметаллических соединений. Некоторые из упомянутых в настоящем разделе методов являются поэтому тесно связанными с препаративными методами, описываемыми в других разделах этой книги, а некоторые, наоборот, могли бы быть с пользой из области металлов перенесены на другие вещества.

Литература. (1) Подробные сводки термических диаграмм состояния металлических систем: Hansen M., Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin, 1936; Jänecke E., Kurzgefasstes Handbuch aller Legierungen, Heidelberg, 1949; Lyman T. (Am. Soc. Metals), Metals Handbook, Cleveland, 1948 (двух- и трехкомпонентные сплавы).

Haughton J. L., Bibliography of the Literature relating to Constitutional Diagrams of Alloys, London, 1942.

Schwarz M., Metall- und Legierungskunde, Stuttgart, 1929 (двух-, трех- и четырехкомпонентные сплавы); Hume-Rothery W. et al., Metallurgical Equilibrium Diagrams, London, 1952.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ

ЧИСТОТА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА

Ожидать вообще какого-либо повышения чистоты препаратов при соединении компонентов не приходится, если не считать частных случаев, в которых некоторый эффект очистки может явиться следствием испарения при весьма высоких температурах. Поэтому сле-

дует стараться с самого начала применять металлы в возможно более чистом состоянии. К числу таких металлов принадлежат некоторые соответственно избранные сорта металлов, полученные техническим или лабораторным путем с незначительным количеством растворенных в них примесей («внутренние загрязнения»). Однако должны быть учтены также и «внешние загрязнения»; так, например, пленки окислов можно удалить напильником и полировкой или химическим путем—травлением их соответствующими кислотами. На металлах, подвергаемых измельчению заводскими механическими способами (порошок, стружка), часто остаются приставшие к ним остатки протирочных, понижающих трение и смазочных веществ, которые приходится удалять при помощи органических растворителей, чтобы они не мешали образованию сплавов или не способствовали образованию карбидов. Воду и все растворители следует удалять из материалов путем их тщательного высушивания.

Форма исходного материала

Обычно применяют исходные материалы в виде кусков, небольших блоков, стружек или порошка. Более крупные куски имеют преимущество в том отношении, что они, как правило, подвержены внешним загрязнениям в наименьшей степени; кроме того, при их плавлении обычно остается наименьшее количество материалов на стенках сосудов. Зато такие куски обусловливают иногда возникновение трудностей в отношении придания однородности расплавленной смеси, в особенности в тех случаях, когда компоненты сплава очено сильно отличаются друг от друга по удельному весу или по точкам плавления. Наоборот, порошки имеют, несмотря на возможность их хорошего перемешивания, в твердом состоянии тот недостаток, что окисные пленки на их зернах затрудняют даже при достаточном нагревании их соединение друг с другом, а также обусловливают нежелательное прилипание порошка к стенкам сосуда. Образование сплавов из порошков, мелких стружек или тонких обрезков проволоки можно очень сильно улучшить, спрессовывая перед нагреванием перемешанный материал в маленькие таблетки. Соответствующие прессовальные формы, применяемые для этой цели, описаны и изображены в гл. I на стр. 77. Их изготовляют из испытанной «стали, закаленной в масло» (например, марки «Röchling RCC»), и их закалку производят лишь после обработки и после тщательной подгонки поршня к матрице.

В случае металлов, которые легко покрываются пленкой окиси, можно выточить на токарном станке кусок в форме небольшого горшка и вковать другой компонент в полое пространство, образовавшееся в первом компоненте, и таким образом уже с самого начала обеспечить тесный контакт между обоими металлами. При соединении двух компонентов с сильно отличающимися друг от друга точками плавления такое устройство полезно в том отношении, что более легкоплавкий металл будет всплывать над другим.

НАВЕСКА

Сплав заранее определенного состава может быть получен, по возможности, путем отвешивания теоретически вычисленных количеств компонентов, однако по различным причинам при этом не всегда удается достигнуть ожидаемого состава. Если к составу предъявляются строгие требования, то после получения первой пробной смеси для составления сплава часто приходится проводить еще несколько дальнейших опытов с использованием результатов, полученных при первых опытах.

Важнейшие источники ошибок заключаются при этом в потере металлов вследствие испарения и пережога или в результате побочных реакций с материалом сосуда, в котором производится плавление. В таких случаях предполагаемые потери компенсируют добавкой соответствующего компонента при взятии навески. Весьма приближенным ориентировочным соображением для указанной цели может послужить то обстоятельство, что при надлежащем проведении опыта в закрытых плавильных тиглях (см. ниже) даже за счет самых неблагородных щелочных металлов потеря не превышает 5%.

Для дозировки щелочных металлов в особо чистом виде весьма пригодными являются небольшие стеклянные ампулы, в которых металл может быть запаян в расплавленном состоянии и из которых в случае необходимости он может быть извлечен путем отпаивания ампулы. (См. раздел «Щелочные металлы», стр. 453—455.)

Методы плавления в плавильных тиглях и ампулах

Отвешенные по указанным выше основным правилам навески чистых компонентов соеди-

няют друг с другом путем их сплавления в тиглях или в ампулах. При этом почти всегда приходится тем или иным путем позаботиться о том, чтобы потери от пережога или испарения оставались незначительными. Этого достигают в простейших случаях путем применения открытых сосудов и покрытия расплавленного металла защитным слоем также расплавленной соли или смеси солей или путем пропускания над металлом индифферентного газа. Тигли для этой цели покрывают крышками, а в ампулах запаивают их вытянутые шейки. При герметичном закрытии подобных сосудов со сплавами в них могут оставаться некоторые индифферентные или восстановительные газы, или в них даже может поддерживаться вакуум.

Некоторые сплавы солей с низкой точкой плавления для использования в лабораторных условиях приведены в табл. 1—3 [дополнительные сведения можно найти в справочнике Гюртлера (1)]. Однако и для промышленных целей в продаже имеется много составных защитных средств для сплавов, которые также могут быть с успехом использованы.

Газ для создания защитной атмосферы выбирают в зависимости от металлов, входящих в состав сплава. Часто применяют водород, однако не в тех случаях, когда присутствуют значительные количества образующих гидриды щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. Применяют для этой цели и азот, за исключением тех случаев, когда среди металлов присутствуют такие, которые образуют нитриды, как, например, литий, бериллий, магний, кальций, стронций, барий, редкоземельные металлы, титан, цирконий, гафний, торий, ванадий, ниобий и тантал. Если нет оснований опасаться образования карбидов, то с пользой

Таблица 1

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ СОЛЕЙ ДЛЯ СОЛЕВЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Соль	Т. пл. °С	Соль	Т. пл. °С
$LiNO_3$	252	LiF	870
$NaNO_3$	312	Na_2SO_4	884
KNO_3	339	KBO_2	947
LiCl	614	$BaCl_2$	960
$MgCl_2$	712	$NaBO_2$	966
$Na_2B_4O_7$	741	K_2SiO_3	976
$CaCl_2$	765	NaF	992
KCl	770	Na_2SiO_3	1027
NaCl	800	CaF_2	1392
KF	857		

Таблица 2

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ СОЛЕЙ С ОДНОРОДНЫМИ ТОЧКАМИ ПЛАВЛЕНИЯ

Вес. %	Соль I	Вес. %	Соль II	Т. пл. °С	Вес. %	Соль I	Вес. %	Соль II	Т. пл. °С
73	KNO_3	27	$LiNO_3$	132	32,8	KCl	67,2	$BaCl_2$	645
55,3	$NaNO_3$	44,7	$LiNO_3$	208	51	$LiBO_2$	49	$NaBO_2$	648
46	LiCl	54	KCl	352	77,8	NaCl	22,2	$BaCl_2$	654
57	LiCl	43	KCl	580	45	NaCl	55	KCl	660
61,4	KCl	38,6	$MgCl_2$	426	35,8	LiF	64,2	MgF_2	669
44	NaCl	56	$MgCl_2$	430	72	NaCl	28	NaF	675
12	LiF	88	LiCl	485	51	KCl	49	K_2SO_4	690
32,8	NaCl	67,2	$CaCl_2$	500	50	Na_2CO_3	50	K_2CO_3	690
33,7	NaCl	66,3	LiCl	552	32,4	NaF	67,6	KF	700
45,8	KF	54,2	AlF_3	565	35,4	LiF	64,6	AlF_3	710
73,5	KCl	26,5	$CaCl_2$	600	63,7	LiF	36,3	AlF_3	715
44,2	Na_2SO_4	55,8	Li_2SO_4	601	52,8	NaF	47,2	CaF_2	810
63	KCl	37	KF	605	61	NaF	39	MgF_2	815
35	NaCl	65	Na_2CO_3	620	21,5	NaF	78,5	MgF_2	985
46,6	NaCl	53,4	$Na_2P_2O_7$	620	90,4	KF	9,6	AlF_3	835
32,8	NaCl	67,2	Na_2SO_4	623	87,8	BaF_2	12,2	MgF_2	890
26	KCl	74	$CaCl_2$	640	78,8	BaF_2	21,2	MgF_2	930
85	$CaCl_2$	15	CaF_2	644					

Таблица 3

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ ИЗ ТРЕХ СОЛЕЙ С ОДНОРОДНЫМИ ТОЧКАМИ ПЛАВЛЕНИЯ

Вес. %	Соль I	Вес. %	Соль II	Вес. %	Соль III	Т. пл. °С
16,4	NaCl	24,6	KCl	59,0	$BaCl_2$	540
76,4	$BaCl_2$	14,0	KCl	9,6	Na_2CO_3	542
24	NaCl	37	KCl	39	Na_2CO_3	580
5	NaCl	9	KCl	86	$Na_2B_4O_7$	640
53,3	AlF_3	13,2	CaF_2	33,2	NaF	705
10,1	AlF_3	34,4	CaF_2	55,5	NaF	780
15,9	AlF_3	26,7	CaF_2	57,4	NaF	825
20,5	AlF_3	51,7	CaF_2	27,8	NaF	1095

может быть также применена и CO. Наоборот, CO_2 и SO_2 при высоких температурах могут оказывать иногда окислительное действие на металлы. Инертные газы, преимущественно аргон, имеющийся в продаже в сжатом до 150 *атм* состоянии в стальных баллонах, являются наилучшими, хотя и наиболее дорогими защитными газами. Защитный газ при высоких требованиях к его защитному действию должен быть хорошо очищен, в особенности нежелательно присутствие в нем кислорода даже в виде следов. Относительно очистки различных газов можно найти указания в соответствующих главах настоящей книги [водород (стр. 79), азот (стр. 231), инертные газы (стр. 64)].

Плавильные тигли для данной цели должны быть узкими и высокими. В качестве материала для изготовления таких тиглей можно пользоваться а) металлами, б) керамическими массами, а в качестве материала для изготовления ампул—в) стеклом различных сортов.

а) МЕТАЛЛЫ

Для изготовления плавильных тиглей, естественно, могут быть пригодны лишь металлы высокоплавкие и в меньшей степени—способные к образованию сплавов. Часто могут найти применение для этой цели железо и различные сорта стали, а также молибден. Последний является весьма пригодным для этой цели металлом, хотя и значительно более дорогим и не так легко поддающимся обработке по сравнению с железом.

Эти металлы служат для изготовления тиглей, применяемых преимущественно при сплавлении металлов «группы Б» и крайне реакционноспособных металлов (щелочных, щелочноземельных) в соответствии с классификацией металлов, приведенной в табл. 4.

Таблица 4

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, В ЧАСТНОСТИ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

																H	He
Li											Be	B	C	N	O	F	Ne
Na											Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
Cs	Ba	Ред. зем.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Em
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												
Щелочные и щелочноземельные металлы		Переходные металлы Металлы группы Т								Элементы группы Б							

Такие металлы, как платина, серебро, никель, которые применяются, например, в химическом анализе в качестве устойчивых материалов для изготовления посуды, не могут быть применены для изготовления тиглей с целью получения в них сплавов, так как они сами слишком легко образуют сплавы.

При необходимости получения сплавов из «переходных металлов» (так называемой смешанной группы Т) применяются почти исключительно сосуды из керамического материала (см. ниже).

Герметическое запаивание железных тиглей может быть осуществлено различными способами. Так, например, на тигель навинчивают железную крышку, которая с помощью фланцевого затвора или просто в виде колпачка или пробки с резьбой может быть прижата к тиглю таким образом, чтобы кольцевая прокладка, обеспечивающая герметичность, была очень хорошо зажата. Два способа изготовления привинчивающейся крышки изображены на рисунке 235 (см. стр. 464). Часто трубчатые тигли могут быть герметично присоединены к соответствующим крышкам путем их сваривания. В этом случае подбирают пробки, очень точно соответствующие внутреннему диаметру тигля, которые и сами представляют собой закрытые с одной стороны полые цилиндры. На рис. 308, *а* и *б* изображены такие случаи. Кроме заполнения тиглей защитным газом, следует позаботиться о том, чтобы газовое пространство, находящееся над поверхностью сплава, имело возможно меньший объем. Поэтому в случае установки *б* (см. рис. 308) внутренний цилиндр, служащий крышкой, должен быть после внесения в тигель металлов для сплавления сначала как можно глубже вбит молотком во внешний тигель, затем на высоте верхнего конца тигля он должен быть отшилен и связан с внешним тиглем путем сваривания верхнего шва.

Оформление пробки в виде полого цилиндра обеспечивает для сварки, осуществляемой на верхнем крае, более благоприятные результаты по сравнению с массивной пробкой. Полую пробку отбивают, придавая ей на верхнем конце коническую форму, или же, после того как ее верхний конец будет немного вогнан, отгибают в виде ранта его края, для того чтобы шов закрылся как можно лучше и при сварке в тигель не могли проникнуть какие-либо сварочные газы. Если при соединении металлов можно ожидать выделения значительного количества теплоты и если преждевременное начало реакции в результате нагревания при сварке до плотного закрытия тигля нежелательно, то во время сваривания нижнюю часть тигля охлаждают путем погружения его в воду. Такие случаи встречаются, например, при соединении легколетучих щелочных и щелочноземельных металлов с металлами группы Б.

Наполнение тигля защитным газом, предшествующее привариванию к нему крышки, может быть осуществлено путем кратковременного пропускания

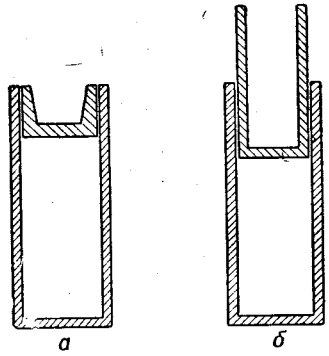


Рис. 308. Стальной трубчатый плавильный тигель.

Для сравнительно небольших количеств сплавов, необходимых, например, при исследовании кристаллических структур, оказались весьма пригодными следующие размеры тигля: внешний диаметр 20—25 *мм*, толщина стенок 1—2 *мм*, высота 70—90 *мм*.

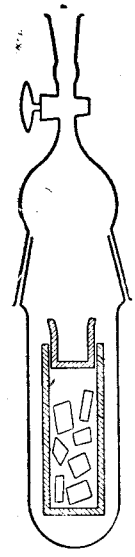


Рис. 309. Устройство для откачки газов из закрывающегося плавильного тигля и для введения в него защитного газа.

этого газа при помощи тонкой резиновой трубки. Еще лучше тигель с содержимым и с неплотно вставленной в него пробкой поместить в достаточно широкую запаянную с одной стороны стеклянную трубку с пришлифованной пробкой и со стеклянным краном соответственно рис. 309. Эту трубку сначала эвакуируют, а затем наполняют защитным газом. Таким путем можно совершенно удалить воздух.

Для того чтобы вскрыть железный тигель, его крышку и дно после сплавления металлов и последующего охлаждения сплава отшливают и королек сплава удаляют из открытой трубки. По другому методу тигель зажимают на той стороне, где находится пробка, в тиски токарного станка и стачивают его боковые стенки, пока не останется совершенно тонкая пленка толщиной 0,1—0,3 *мм*. Эту пленку можно затем легко отвернуть от королька, находящегося внутри, зацепив ее в одном месте

щипцами таким же путем, как открывают коробку рыбных консервов.

Ввиду того что этот процесс можно осуществить весьма быстро, таким же путем можно отделять также и корольки, состоящие из чувствительных к действию воздуха сплавов, не успевающие при этом подвергнуться чрезмерной коррозии; после этого корольки переводят в сосуд для хранения, наполненный атмосферой защитного газа. Также и в том случае, когда королек вследствие образования на его поверхности сплава с железом, проникшим из стенок

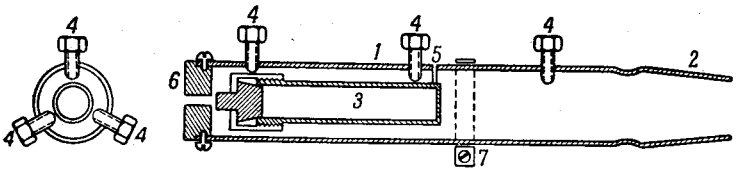


Рис. 310. Вскрытие железных трубчатых тиглей без доступа воздуха.

1—железная трубка; *2*—шлиф; *3*—плавильный тигель; *4*—винты для закрепления тигля (в приборе всего имеется 9 таких винтов, разбитых на три группы по три винта в каждой группе; винты расположены под углом 120° по отношению друг к другу, как это показано на добавочной части рисунка); *5*—щель для введения пилы для резки металлов; *6*—затворная пластинка трубки; *7*—хомутик, закрывающий прорезь.

тигля, будет очень прочно связан со стенками, применение этого метода оказывается очень полезным.

В случае веществ, отличающихся высокой степенью чувствительности по отношению к воздуху, как, например, сплавов, содержащих значительное количество щелочных и щелочноземельных металлов, должны быть применены особые методы их удаления из примененных для сплавления железных тиглей [2]. В соответствии с установками, предложенными Цинтлем и Гардером и изображенными на рис. 310, распиливание железных трубчатых тиглей должно проводиться все время в атмосфере инертного газа.

Железная трубка *1* соединена при помощи шлифа *2* с прибором для получения чистого азота, а также с приборами для дальнейшей обработки сплава. Тигель *3*, предварительно обточенный на токарном станке до незначительной толщины стенок, зажимают в трубке *1* винтами *4* таким образом, чтобы его дно можно было отпилить через щель *5* в атмосфере азота. Щель *5* прорезана приблизительно лишь на $^2/_3$ окружности трубки *1*. Затем тигель сдвигают при помощи прочной проволоки, введенной через отверстие в середине пластинки *6*, закрывающей трубку *1*, в правую сторону, где его снова прочно зажимают. После этого отпиливают через щель *5* также и головку тигля, т. е. приваренную к нему пробку, и удаляют эту пробку, временно удалив пластинку *6* из прибора. Сплав после этого будет находиться в открытой с обеих сторон гильзе из листового железа. После удаления из трубки постукиванием по ней железных опилок можно вытолкнуть сплав из трубки при помощи введенного через отверстие пластинки *6* стального стержня. Однако в некоторых особых случаях может и гильза с находящимся в ней сплавом подвергнуться дальнейшей обработке, например экстрагированию. Необходимо постоянно давать защитному газу возможность выходить только из одного отверстия. Щель *5* для отпиливания может закрываться хомутиком *7*, а отверстие пластинки *6*—резиновой пробкой. Применение этого прибора было осуществлено впервые для сплавов Na—Pb и Na—Sn. При применении прибора, предложенного Клеммом и Диннкелакером и описанного подробно на стр. 851 и след., приходится отказаться от полного выделения полученного сплава; при его помощи можно лишь получить необходимое для дальнейшего изучения количество высверленных стружек образовавшегося сплава.

б) КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Применяемые тигли могут быть изготовлены из самых различных керамических материалов. По этому вопросу можно сослаться на данные и таблицы, приведенные в гл. I (стр. 16 и след.), в особенности же на табл. 7. За последнее время оказались весьма пригодными тигли, приготовленные из сульфидов церия и тория, для плавления почти всех металлов, за исключением платины, при высоких температурах, доходящих до 1800° [3].

Применяемыми в большинстве случаев в металловедении формами тиглей являются конические (так называемые «высокие») формы и длинные цилиндрические (так называемые трубчатые тигли Таммана) с полукруглым, реже—с плоским дном. Керамические тигли могут быть снабжены крышками из того же материала и каждый тигель может быть закрыт такой крышкой, но не герметично.

Только для тиглей из спекшегося глинозема было установлено, что самые малые из них с внешним диаметром до 15 *мм* могут быть сплавлены с подходящими к ним по размерам пробками в пламени ацетиленово-кислородной сварочной горелки [4]. Тигель, имеющий форму, изображенную на рис. 311, может быть наполнен металлами приблизительно на $^1/_4$ своей высоты, затем неплотно закрыт подобранной пробкой и путем эвакуирования наполнен при помощи устройства, изображенного на рис. 309, соответствующим индифферентным газом. Тигель помещают на половину его высоты в сырой песок и осторожно нагревают его верхнюю часть вместе с пробкой сначала газово-воздушной паяльной горелкой, а затем ацетиленово-кислородной горелкой. Наконец боковой край пробки сплавляют с краем тигля (Al_2O_3;

т. пл. 2050°). После этого его очень осторожно и равномерно охлаждают. Для того чтобы избежать образования трещин во время сварки и, в особенности, во время охлаждения, необходим, конечно, некоторый навык.

Также и трубчатый тигель, изготовленный из высокоглиноземистой массы (массы Пифагора), можно путем вытягивания и запаивания его верхней части закрывать наподобие ампул при помощи паяльных горелок с гремучим газом или горелок с ацетиленово-кислородной газовой смесью (относительно методов запаивания в ампулы см. ниже).

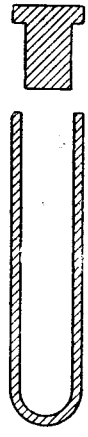


Рис. 311. Трубчатый тигель из спекшегося глинозема. Диаметр 15 *мм*, длина 65 *мм* (примерные величины).

Еще один метод работы с керамической посудой заключается в том, что внутреннюю поверхность тигля выстилают дополнительными веществами. Таким путем можно применять при получении сплавов также и более устойчивые химические материалы, которые сами по себе непригодны для керамического оформления.

Для сплавов кальция и вообще для работ с металлическим кальцием, который отличается особенной активностью при высокой температуре, можно применить, например, футеровку из окиси кальция.

Упомянутую уже в гл. I (стр. 17,18) выстилку железных тиглей окисью кальция осуществляют, в частности по Яндеру [5], следующим образом:

Для этой цели может быть применен тигель высотой 12 *см*, внутренним диаметром 2,5 *см* и толщиной стенок 1 *мм*. В такой тигель частью вливают густую пасту из свежеобожженной извести (полученной из осажденного $CaCO_3$) и воды, частью же этой пастой вымазывают тигель изнутри. Таким образом, на дне тигля образуется слой извести толщиной 1—2 *см*, а толщина тигельной стенки достигает после этого 0,3—0,4 *см*. Путем поворачивания тигля и осторожного распределения его содержимого по стенкам при помощи шпателя легко удается достигнуть подходящей и равномерной обкладки стенок тигля. Тигель после этого очень медленно высушивают при обычной температуре или при температуре 30—40°, причем могущие образоваться трещины снова замазывают при помощи шпателя, пока в нем еще сохраняется влажность. Трещины, образующиеся позднее, должны быть учтены; если они будут весьма узкими, то это не принесет вреда, как показали опыты, проведенные с обкладками из CaO, имеющими трещины. После высушивания температуру повышают до слабокрасного каления для перевеления $Ca(OH)_2$ в CaO. Высушенная CaO очень плохо пристает к железу. Ввиду того что ее коэффициент расширения отличается от коэффициента расширения железа, тигель приходится нагревать очень осторожно и даже после окончания образования в нем футеровки необходимо обращаться с ним очень бережно. После наполнения тигля реакционной смесью к нему приваривают железную крышку, которая снаружи также выстлана CaO.

Для сплавов лития и для работы с металлическим литием при температурах до 800° весьма пригодными оказались обкладки, состоящие из LiF, которые относительно хорошо пристают к стенкам, например в тиглях из спекшейся двуокиси циркония (ZrO_2) [6]. — — Несколько граммов LiF (т. пл. 840°) расплавляют в таком тигле, нагреваемом при помощи небольшой подвижной электрической печи и закрепленном в печи асбестовой ватой, до образования прозрачного расплава. Затем выключают нагревательный ток и распределяют во время дальнейшего медленного охлаждения путем взбалтывания расплавленный LiF совершенно равномерным слоем по всей внутренней поверхности стенок тигля до тех пор, пока LiF не затвердеет. После этого путем включения реостата обеспечивается медленно регулируемое охлаждение печи (от 700° приблизительно до 300° в продолжение 1 часа). Образовавшаяся выстилка тигля из LiF имеет толщину приблизительно 1—2 *мм*; при слишком быстро протекающем охлаждении в этой выстилке образуются довольно значительные трещинки; мельчайшие трещинки появляются почти всегда, однако при применении таких тиглей они обычно не оказывают вредного влияния в связи с большим поверхностным натяжением металлов.

Керамические тигли могут, кроме того, быть помещены в закрытые с одной стороны трубки из стекла, кварца или керамических масс и находиться в них в течение последующего процесса нагревания в вакууме или в атмосфере защитного газа. Подобная установка изображена на рис. 234 (см. стр. 461).

Керамические тигли часто с успехом помещают в железные тигли несколько большего размера, которые можно герметически сваривать с железной пробкой. Таким путем удается удобно сочетать химическую устойчивость керамического материала, в частности окисей BeO, MgO, Al_2O_3, ZrO_2, ThO_2, со способностью железных тиглей подвергаться автогенной сварке.

Наконец, все названные сорта тиглей могут также быть заключены в ампулы из стекла, чтобы в них возможно было поддерживать во время процесса плавления вакуум или определенную газовую атмосферу.

в) АМПУЛЫ

Из всех сортов стекла, в особенности же из тугоплавких сортов (гл. I, стр. 10 и след.), в том числе и из кварцевого стекла, а также из трубок, вылепленных из высокоглиноземистой массы (массы Пифагора), могут быть изготовлены соответствующие ампулы (бом-

бочки), в которых можно сплавлять металлы путем их нагревания. При выборе сорта стекла приходится руководствоваться максимальной температурой, которая может быть достигнута. Сосуды из иенского стекла, из стекла дюран или из стекла пирекс можно нагревать приблизительно до 560°, сосуды из стекла супремакс—до 730°, из кварцевого стекла—до 1150°, а сосуды из высокоглиноземистой массы—до 1400°, не подвергая эти сосуды опасности деформации. Металлические компоненты помещают в продолговатую закрытую с одной стороны трубку из соответствующего стекла или из высокоглиноземистой массы (массы Пифагора). Трубка должна иметь диаметр приблизительно 10—20 *мм* и не слишком тонкие стенки (приблизительно 1,5—2 *мм*). Дно ее должно иметь полукруглую форму равномерной толщины. Эта трубка должна быть тщательно очищена и высушена. Затем ее суживают немного выше уровня содержащегося в ней металла, однако не настолько близко к металлу, чтобы он при этом подвергся сильному нагреванию. Суженное место трубки должно иметь несколько утолщенные стенки, подобные стенкам капилляров. Затем трубку эвакуируют и заплавляют у суженного места так, чтобы образовавшаяся из нижней части трубки ампула содержала металлы в вакууме. Сужение и запаивание осуществляют при помощи соответствующих паяльных горелок (газово-воздушной, водородно-кислородной и т. д.) в зависимости от температуры размягчения материала, из которого изготовлена ампула. Разумеется, можно предусмотреть и возможность наполнения ампулы защитным газом. Однако в этом случае придется учитывать тепловое расширение газа и, например, при комнатной температуре нельзя наполнять ампулу газом до полного атмосферного давления.

После окончания процесса плавления и затвердевания ампулу разбивают и королек металла отделяют. По данным весового контроля всех частей до и после процесса плавления можно получить отправные точки для установления состава полученного сплава. Правда, совершенно надежные высказывания по этому вопросу могут быть сделаны лишь на основании результатов тщательного химического анализа.

НАГРЕВАНИЕ И ОХЛАЖДЕНИЕ

При определении необходимой температуры реакции или плавления следует руководствоваться данными термических диаграмм состояния. Эту температуру доводят до столь высокого уровня, чтобы она превышала по меньшей мере на 30—50° точку ликвидуса для полученного сплава. Еще лучше, если она будет превышать на указанное число градусов точку плавления всех компонентов сплава. Но лучше всего, если она будет превышать на 30—50° наивысшую точку ликвидуса всей системы из данных компонентов. Нагревание может, вообще говоря, протекать быстро; выделяемая при образовании сплава теплота реакции и вызванное вследствие этого автоматическое повышение температуры может быть оставлено без внимания. Продолжительность нагревания должна быть во избежание взаимодействия металлов со стенками сосудов возможно более короткой и не превышать того времени, которое совершенно необходимо для обеспечения однородности сплава. Тигель, трубку или ампулы с расплавленными металлами следует поэтому вводить в электрические печи, уже нагретые до температур, находящихся поблизости от заранее известной температуры плавления. Введение в печь, разумеется, должно проводиться так медленно, чтобы в материале сосуда не возникли недопустимые напряжения, которые могли бы обусловить разрыв сосуда. Стеклянные ампулы и керамические материалы с незначительной теплопроводностью подвержены в этом отношении наибольшей опасности. Во всяком случае, при проведении этих работ необходимо всегда надевать весьма прочные защитные очки.

После нагревания до намеченной температуры плавления при помощи механических мероприятий достигают однородности сплава. При совершенно открытых тиглях жидкую смесь перемешивают стержнем из подходящего материала; плотно закрытые плавильные сосуды (тигли с завинчивающимися крышками или сваренные тигли, ампулы) удаляют из печи и встряхивают или несколько раз переворачивают. Если тигли открыты сверху, но помещены для защиты в другие сосуды и вследствие опасности разбрызгивания расплавленного металла не могут подвергаться энергичному взбалтыванию или нагибанию, можно постараться по меньшей мере хотя бы путем постукивания или покачивания снаружи перемешивать находящийся в них сплав. В заключение таких операций необходимо снова на короткое время нагревать сплавы до максимальной температуры, контролируя это нагревание.

При охлаждении необходимо опять-таки руководствоваться данными термической диаграммы состояния, а также целью, для которой предназначен данный сплав. Если не приходится ожидать при изменениях концентрации выделения твердых растворов или перитектических превращений или если при получении сплава его структура вообще не представляет в данном случае какого-либо интереса, то охлаждение производят быстро на воздухе, начиная от максимальной температуры. Сплавы, находящиеся в металлических или кварцевых плавильных сосудах, могут подвергаться также закалке в воде или в нефтяных маслах.

Наоборот, в том случае, когда реакция должна закончится при низкой температуре или когда должны быть получены хорошо образованные монокристаллы для исследования структуры (например, в случае первичной кристаллизации), необходимо проводить регулируемое медленное понижение температуры. В этом отношении необходимо руководствоваться особыми требованиями для каждого отдельного случая. Для образования из сплавов крупных монокристаллов можно пользоваться неподвижной установкой, не подверженной сотрясениям при медленно протекающем охлаждении. Однако в некоторых случаях благоприятным является движение самой расплавленной жидкости при выделении из нее кристаллов.

Так, например, в одном специальном случае (сплавы Mg—Hg) отлично образованные и наикрупнейшие индивидуальные кристаллы были получены путем помещения в железные заплавленные тигли вместе с металлами, которые необходимо расплавить, также и небольшого количества гофрированного и скомканного тонкого листового железа; при этом во время процесса затвердевания тигель непрерывно слегка покачивали.

Действие листового железа сводилось к тому, что оно разделяло пространство, в котором протекал процесс плавления на небольшие соты и ячейки, в которых и могли образовываться кристаллы [7].

Литература. Общие сведения: многочисленные подробные частные сообщения К. Шуберта (Штуттгарт), П. Эрлиха (Ганновер) и Г. Новотного (Вена). 1. Guertler W., Metalltechnisches Taschenbuch, Leipzig, 1939. 2. Zintl E., Harder A., Z. phys. Chem., (B) 34, 238 (1936). 3. Eastman E. D., Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N. L., J. Am. Ceram. Soc., 34, 128 (1950). 4. Zintl E., Harder A., Z. Elektrochem., 41, 767 (1935). 5. Jander W., Z. anorg. Chem., 138, 321 (1924). 6. Zintl E., Woltersdorf G., Z. Elektrochem., 41, 876 (1935); Zintl E., Brauer G., ibid., 41, 102 (1935). 7. Brauer G., Rudolph R., Z. anorg. Chem., 248, 405 (1941).

ТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Особые методы необходимо применить в том случае, когда приходится сплавить два металла, из которых один имеет особо низкую точку кипения (цинк, кадмий, ртуть, см. также указания на стр. 852), а другой—высокую точку плавления (металлы платиновой группы, а также переходные металлы, см. табл. 4, стр. 844). В этом случае при атмосферном давлении первый металл испаряется прежде, чем второй перейдет в жидкое состояние; вследствие этого не может осуществиться сплавление обоих металлов. Для таких случаев Новотный и сотрудники сконструировали особую печь, в которой металлы могут быть подвергнуты нагреванию под высоким давлением в атмосфере защитного газа.

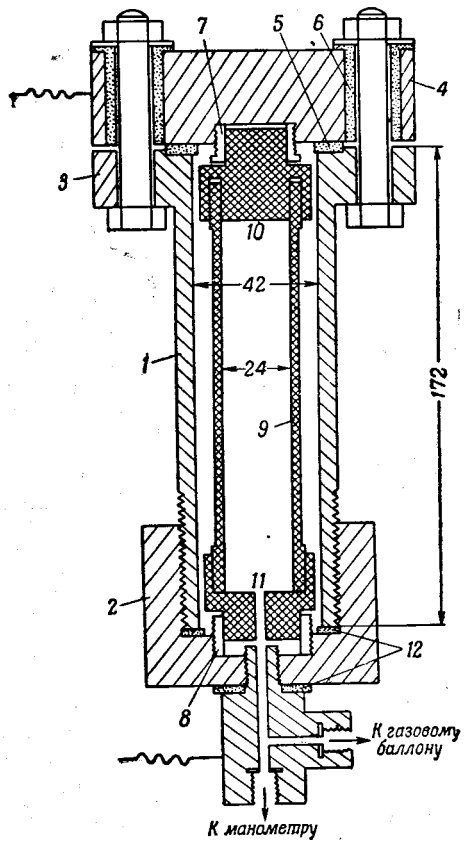
Внутри закрытой крышками железной печи для нагревания при высоком давлении помещена нагреваемая электрическим током угольная трубка. На рис. 312 эта установка изображена в разрезе.

Кожух *1* этой печи состоит из толстостенной стальной трубы без шва, на нижний конец которой навинчен закрывающий его колпачок *2* с помощью нарезки длиной 50 *мм*. На дне закрывающего колпачка находится ввинченная насадка, соединяющая его с сосудом для сжатого газа и с манометром, а также один из двух проводов, подводящих ток. Герметичность всех привинчивающихся частей обеспечивается свинцовыми кольцевыми прокладками. На верхнем конце трубчатый кожух *1* закрыт при помощи фланца *3* и соответствующей крышки *4*, которая представляет собой круглую стальную пластинку толщиной 35 *мм*. Герметичность крышки *4* и фланца *3* обеспечивается электроизолирующей фибровой прокладкой *5*, а сама крышка прижата шестью прочными винтами из хромоникелевой стали. Винты также должны иметь электроизоляцию в виде гильз и колец *6* из фибры или из подобного ей материала. К крышке *4* присоединен второй провод, подводящий электрический ток. На внутренней стороне крышки *4* и закрывающего трубку колпачка *2* сделаны нарезки, на которые навинчены латунные гильзы *7* и *8* для прикрепления угольной трубки *9* и для подводки тока. Каждую из этих латунных гильз можно очень прочно прикрепить к угольным электродам (*10* и *11*) благодаря тому, что эти гильзы могут быть изготовлены диаметром на 0,1 *мм* меньше по сравнению с диаметром соответствующего угольного электрода и вследствие их расширения в нагретом состоянии могут быть натянуты на электрод.

Стенки нагревательной трубки *9*, сделанной из электрографитированного угля, имеют толщину, в удлиненной средней части равную 1,5—1,8 *мм*, а на концах—равную 4 *мм*. Концы точно подогнаны к угольным электродам *10* и *11*.

Во внутренней части угольной трубки *9* находится еще один узкий высокий трубчатый тигель для помещения сплава. Для нача-

ла процесса печь присоединяют к работающему трансформатору низкого напряжения, который при напряжении во вторичной обмотке, приблизительно равном 12 *в*, создает в печи ток в 600—900 *а*, в зависимости от той температуры, которую желательно получить. В качестве начального давления газа, наполняющего трубку (азот или аргон), следует выбрать давление, например, от 60 до 70 *ат*; затем после



Р и с. 312. Угольная печь для проведения термического синтеза под высоким давлением.

1—трубчатый кожух; *2*—колпачок кожуха; *3*—фланец; *4*—крышка кожуха; *5*—фибровая прокладка; *6*—гильзы и кольца из фибры; *7,8*—латунные гильзы; *9*—угольная трубка; *10,11*—угольные электроды; *12*—уплотняющие свинцовые кольца.

включения печи давление быстро повышается до 150—200 *ат* и снова немного понижается на протяжении десятиминутного плавления, например до 70—100 *ат*. Измерить непосредственно температуру не удается; можно только оценить ее по затрате электроэнергии при прочих условиях процесса, по возможности поддерживаемых на постоянном уровне в границах двух соседних постоянных точек. В течение всего процесса бомбу подвешивают вплоть до фланца в проточной воде, крышку также поливают водой сверху.

В случае сплавов, состоящих из цинка, кадмия с платиной или палладием, оказывается вполне пригодным материалом для изготовления тигля электрографитированный уголь, между тем как Al_2O_3 оказывается при повторных плавках пригодным лишь в течение ограниченного времени. Потеря летучего металла из сплава может достигать 25%. Угольная трубка и приспособления для ее укрепления могут выдерживать 40—70 плавок (по 10 мин. каждая). Следует иметь в виду, что металлы, образующие устойчивые карбиды, конечно, не могут быть подвергнуты нагреванию в этой установке.

Литература. Nowotny H., Bauer E., Stempfl A., «Alfons-Leon-Gedenkschrift» der Allg. Bau-Zeitung, Wien, 1951, S. 63.

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА БЕЗ ДОСТУПА ВОЗДУХА

При исследовании предельно чувствительных по отношению к действию воздуха гигроскопичных или окисляющихся сплавов должны быть приняты особые меры, чтобы, например, для определения плотности или при изготовлении порошковых рентгенограмм получить измельченный сплав, опилки при бурении и другой материал, совершенно не содержащий продуктов разложения. Такие приспособления были описаны Цинтлем и сотрудниками, а также Клеммом и Динкелакером.

I. Прибор, изображенный на рис. 313, состоит из различных стеклянных частей, которые присоединяются друг к другу при помощи шлифов и могут быть через краны Шиффа присоединены к высоковакуумной установке, а также к приборам для получения струи очищенного и совершенно высушенного индифферентного газа. Главными частями являются две несколько расширенные камеры *1* и *2* из не слишком тонкостенной стеклянной трубки, содержащей внутри ряды из 3—4 вдавливаний в каждом ряду. Эти вдавливания получают при нажатии угольным стерженьком на размягченное стекло. Они предотвращают выскальзывание внесенного в камеру для обработки куска сплава. К шлифу *3* могут быть в случае нужды присоединены приспособления для медленного нагревания измельченного материала, для заполнения стеклянных капилляров, применяемых для рентгеновского анализа, или для взятия проб для анализа (шарики для анализа).

Перед употреблением во всем сосуде в течение нескольких часов создают высокий вакуум, осторожно нагревают, чтобы лучше вы-

сушить, и после этого присоединяют его при помощи крана *4* к источнику защитного газа, который может выходить через кран *5*. Затем в камеру *1* вводят через шлиф *6* небольшой компактный кусочек сплава и во время дальнейших операций заботятся о том, чтобы благодаря энергичному току защитного газа, который проходит через шлиф *6* и выходит через неплотно натянутый небольшой резиновый колпачок, воздух никоим образом не мог проникнуть в прибор. Поверхность куска сплава

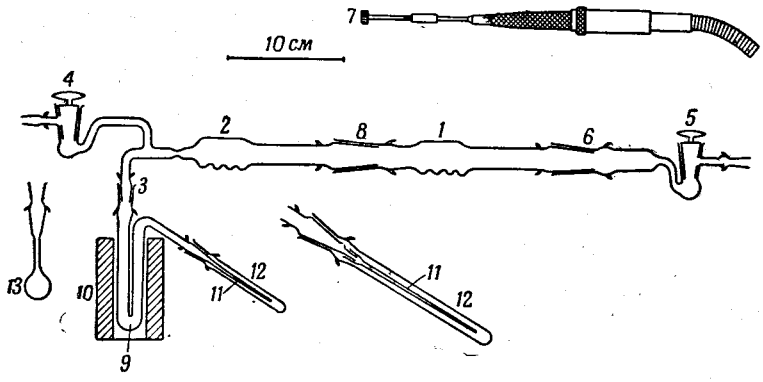


Рис. 313. Измельчение сплавов, чувствительных к действию воздуха, без доступа воздуха.

1,2—камеры для помещения куска сплава; *3*, *6*, *8*—шлифы; *4,5*—краны; *7*—вращающаяся фреза; *9*—трубка для темперирования; *10*—электрическая печь; *11*—капиллярная трубка; *12*—защитная трубка; *13*—шарик для запаивания проб.

очищают в камере *1* при помощи небольшой вращающейся фрезы *7*, имеющей диаметр около 5 *мм*, которая вводится с помощью удлиненного приблизительно до 12 *см* стержня и проходит через шлиф *6*. Стержень фрезы вставлен в обойму гибкого жгута зубоврачебной бормашины и приводится в действие этой машиной. Если кусок сплава оказывается после такой обработки со всех сторон блестящим, то его передвигают при помощи тонкой стеклянной палочки или при помощи толстой проволоки в камеру *2*, причем путем постукивания обеспечивают, чтобы из камеры *1* в камеру *2* не попал порошок из отходов. Камеру *1* после этого отключают.

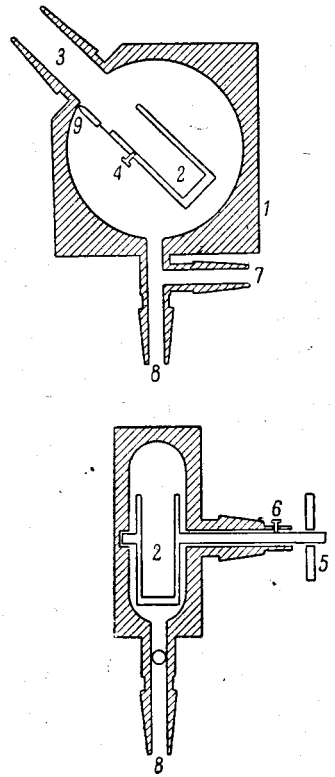
После этого в камере *2* получают необходимое количество чистых стружек из куска сплава. Необходимо всегда пользоваться новой чистой фрезой. Наконец шлиф *8* закрывают пробочкой крана *5*. Путем поворачивания и постукивания полученный порошок чистого сплава переводят в трубку *9*, которая до этого была хорошо прогрета и освобождена в высоком вакууме от присутствия в ней газов. В этой трубке он может быть подвергнут в течение некоторого времени при помощи небольшой электрической печи *10* темперированию до восстановления прежней структуры. Это является во многих случаях необходимым для того, чтобы получить хорошие рентгеновские диаграммы с резкими интерференционными фигурами.

При сплавах, отличающихся высокой чувствительностью к окислению, температура для предварительного удаления газов из трубки *9* должна быть выше, чем при последующем темперировании пробы. После этого соответствующее количество порошка переводят в капиллярную трубочку для испытания *11* и эту трубочку запаивают, используя порошок в качестве препарата для рентгеноскопического исследования. Трубочка *11* прикреплена своим расширенным концом. Незначительное боковое отверстие служит для выравнивания давления с давлением в защитной трубочке *12*. Вместо прибора для наполнения капилляров для испытания порошков через шлиф *3* может быть присоединен также шарик *13* для запаивания проб для анализа. Взвешивая сначала всю насадку в незаполненном состоянии и затем взвешивая ее после заполнения порошком вещества, и затем после запаивания шарика, взвешивая отдельные части этой насадки, можно определить вес порошка, совсем не подвергшегося окислению.

II. В установке Клемма и Динкелакера очистка поверхности сплава и получение стружек для дальнейшего исследования осуществляют также при помощи небольшой вращающейся фрезы. При этом методе, однако, сплав не удаляют из тигля, в котором он был сплавлен, а обрабатывают его в самом тигле.

Для этого применяют изображенный на рис. 314 прибор. В толстостенной латунной камере *1* находится вращающийся цилиндр *2*. В этот цилиндр через направленную кверху в косом положении пришлифованную насадку *3* вводят тигель со сплавом, вскрытый незадолго до того путем отпиливания его головки. При помощи небольшого приделанного сбоку винта *4* тигель зажимают. Цилиндр *2* может быть при помощи ручного колеса *5* повернут по желанию в любое положение и закреплен в этом положении винтом *6*. Через металлический шлиф *7* может быть проведено эвакуирование; к трубке *8* присоединены сосуды для дальнейшей обработки сплава

(например, для анализа, получения рентгеновского снимка, определения удельного веса и т.д.). Прибор можно сделать совершенно герметичным. Эвакуировать его можно после снятия с его оси ручного колеса *5* и после закрытия шлифа *7* пришлифованным колпачком.



Р и с. 314. Измельчение сплавов без доступа воздуха.

1—латунная камера; *2*—вращающийся цилиндр; *3*—пришлифованная насадка; *4*, *6*—винты; *5*—ручное колесо; *7*—металлический шлиф; *8*—трубка для присоединения различных сосудов; *9*—резиновый очиститель.

При помощи быстро вращающейся небольшой стальной фрезы (круглая головка диаметром приблизительно 0,5 *мм*), которая может быть приведена в действие зубоврачебной бормашиной с гибким жгутом и введена в прибор при помощи рукоятки этой машины через отверстие в шлифе *3* (см. также стр. 850—861), в первую очередь удаляют с поверхности сплава все загрязнения и затем добавляют путем фрезеровки очищенного продукта необходимое количество стружек. Путем поворачивания вставленной части цилиндра *2* отходы и чистые стружки удаляют отдельно друг от друга через трубку *8*. При этом при помощи сменяемого резинового очистителя *9* необходимо позаботиться о том, чтобы внутри прибора не накапливались остатки, которые бы могли оказать помеху.

Литература. I. Zintl E., Harder A., Neumayr S., Z. phys. Chem., (A) **154**, 92 (1931).
II. Klemm W., Dinkelacker F., Z. anorg. Chem., 255, 2 (1947).

МЕТОД ПЕРЕГОНКИ

Если один из компонентов бинарного сплава, который желательно получить, является легколетучим, а другой—труднолетучим, и если продукт реакции также не показывает слишком высокого давления разложения, то синтез может быть осуществлен таким образом, что первый компонент добавляют ко второму путем перегонки или возгонки.

Если не принимать во внимание исключительных случаев, то этот метод распространяется по вполне понятным и техническим причинам лишь на сплавы с более легко летучими металлами и с полуметаллами. При этом практически невозможно превысить верхнюю температурную границу, определяемую в 1000—1100° при 760 *мм* рт. ст., несмотря на то, что в высоком вакууме оказывается возможной перегонка в небольшом количестве и гораздо более высококипящих металлов. Поэтому этот метод может оказаться применимым для перегонки следующих металлов:

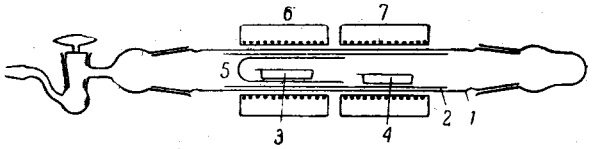
	Т. кип. °С		Т. кип. °С		Т. кип. °С
Na	883	Mg	1102	P	282
K	776	Zn	906	As	616
Rb	713	Cd	765	Se	685
Cs	690	Hg	357		

Особое преимущество этого метода заключается в том, что летучий компонент непосредственно перед реакцией еще раз подвергается высокой степени очистки путем перегонки, а это для очень активных металлов является весьма важным; кроме того, взаимодействие пара одного компонента с твердым порошком другого протекает не слишком энергично и избыточные количества могут быть после реакции просто отогнаны.

Каждый из компонентов вносят независимо от другого в лодочки и обе лодочки помещают последовательно в горизонтально расположенную трубку. При выборе материалов для лодочек и трубки следует руководствоваться соображениями, приведенными при обсуждении материалов для изготовления тиглей (стр. 842 и след.), относящимися к термической и химической сопротивляемости этих материалов.

Трубка должна быть совершенно непроницаемой для газов. Поэтому на одном своем конце она закрыта пришлифованным колпачком, а на другом конце присоединена при помощи шлифа к насосу или к источнику индифферентного газа. Как видно из рис. 315, доступ в трубку может быть на обоих концах открыт или же, наоборот, закрыт пришлифованными колпачками.

Для защиты реакционной трубки *1*, изготовленной из стекла, кварца или керамического материала, от оказывающего на нее сильное действие летучего металла может служить защитная трубка *2* из стекла, керамического материала или металла (например, из железа или



Р и с. 315. Получение сплавов методом перегонки.
1—реакционная трубка; *2*—защитная трубка; *3*, *4*—лодочки; *5*—цилиндр, регулирующий движение паров; *6*, *7*—печи.

никеля). Лодочка *3* содержит избыток летучего компонента, а лодочка *4*— избыток нелетучего компонента в виде возможно более измельченного порошка. Лодочка *3* окружена еще одним закрытым с одной стороны цилиндром *5*, который регулирует направление движения паров. Трубку хорошо эвакуируют (высокий вакуум) и затем нагревают лодочку *3* с помощью двух коротких электрических трубчатых печей *6* и *7* до температуры, обеспечивающей достаточную скорость перегонки, и отдельно нагревают лодочку *4* до несколько более низкой температуры для того, чтобы началась реакция между находящимся в лодочке металлом и паром металла, поступающим при перегонке металла из лодочки *3*, и чтобы течение этой реакции продолжалось и дальше. Путем регулирования температуры в печах *6* и *7* оба компонента соединяют в лодочке *4* и затем избыток летучего компонента отгоняют от продукта реакции таким образом, чтобы он осаждался на удаленных, более холодных местах трубки. В заключение из лодочки *4* удаляют конечный продукт.

Аналогичным путем и предварительный продукт, полученный путем сплавления обоих компонентов по тигельному или ампульному методу, может также быть затем освобожден от присутствия избытка летучих компонентов путем их отгонки. Предпосылка для такого отделения заключается, разумеется, в том, чтобы давление пара летучих компонентов в свободном состоянии было значительно выше, чем давление пара остающейся интерметаллической фазы. В качестве примеров применения такого метода получения можно привести получение силицидов и германидов щелочных металлов из Na_3As и K_3Sb.

Литература. (I) H o h m a n n E., Z. anorg. Chem., **257**, 113 (1948); ср. S. 747 ff.; B r a u e r G., Z i n t l E., Z. phys. Chem. , (B) **37**, 323 (1937); B r a u e r G., S t e i n V., Z. Naturforschg., 2b, 323 (1947).

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ОСТАТКОВ ПОСЛЕ РАСТВОРЕНИЯ

Если интерметаллическая фаза находится в термической фазовой диаграмме по соседству с чистым компонентом (α-фазой) и если между обеими фазами имеются существенные различия в отношении растворимости, соответственно, химической реакционной способности в смысле большей химической активности чистого компонента, то для получения желаемого препарата можно предварительно добавить по методу термического синтеза избыток соответствующего компонента и затем отделить интерметаллическое соединение от этого избытка при помощи подходящего растворителя. При медленном охлаждении сплавленной смеси металлов могут оказаться включенными в чистый компонент и особенно хорошо образованные кристаллы интерметаллической фазы. В таких случаях говорят вообще о методе выделения фазы в качестве остатка после растворения.

Растворение тех сортов кристаллов, которые легче поддаются химическому воздействию, проводят в зависимости от имеющихся налицо обстоятельств путем электролитического окисления или при помощи растворения в водных растворах кислот, щелочей или жидкого NH_3: I. Путем электролитического растворения отделяют преимущественно полуметаллические соединения из сложных сплавов. Например, можно выделить Fe_3C из содержащей значительное количество углерода стали путем электролитического окисления (см. гл. II, раздел «Железо», стр. 688). Равным образом и другие карбиды, например $(Fe, Cr)_3C$, $(Cr, Fe)_7C_3$, $(Fe, Mn)_3C$, $(V, Fe)_4C_3$, Fe_3Mo_3C, были получены подобным же путем. Этот метод и особая аппаратура, пригодная для его проведения, были разработаны главным образом Клингером и Кохом для исследования сталей в отношении содержания в них неметаллических составных частей; однако этот метод может найти в метал-

ловедении применение еще более общего характера.

II. Соединения алюминия, например Al_3Ti, Al_3Zr, Al_3Th, Al_3V, Al_3Nb, Al_3Ta, Al_4Ce, Al_4La, AlB_2 и др., могут быть выделены из продуктов, содержащих значительное количество алюминия и полученных при помощи соответствующих алюминотермических реакций. Их выделяют при действии разбавленной щелочи или разбавленной кислоты. Аналогичным путем могут быть получены также в виде остатка от растворения при действии щелочей или кислот некоторые силициды, например $ZrSi_2$, $ThSi_2$, VSi_2, $NbSi_2$, $TaSi_2$, $MoSi_2$, WSi_2, USi_2, из сплавов алюминия, в которых расплавленный алюминий служил «растворителем» (см. ниже).

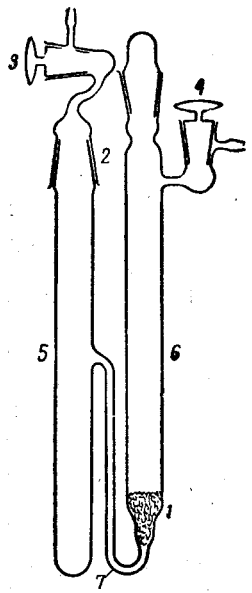


Рис. 316. Экстрагирование сплавов щелочных металлов жидким аммиаком. *1* — плотный слой фильтра; *2*—горлышко шлифа; *3,4*—краны; *5,6*—конденсационные трубки; *7*—трубочка для испарения NH_3.

III. Особый случай представляет собой выделение интерметаллических соединений щелочных металлов путем экстрагирования их жидким аммиаком. Щелочной металл в большом избытке сплавляют с другими составными частями сплава, затем довольно медленно охлаждают для образования крупных кристаллов и переводят затвердевший сплав без доступа воздуха (см. прибор, изображенный на рис. 310, стр. 846, который весьма пригоден для этой цели) в экстракционный прибор, изображенный на рис. 316. Этот прибор сконструирован по образцу прибора, описанного Бильцем и Ральфсом (см. рис. 160 на стр. 233).

На плотном слое фильтра *1*, состоящего из стеклянной ваты, находится введенный через горлышко шлифа *2* материал сплава, подлежащего экстрагированию. Оба крана *3* и *4* присоединены к одной и той же установке, которая служит по желанию для эвакуирования до высокого вакуума, для пропускания NH_3 и для соединения трубки *5* с трубкой *6*. В трубке *5* конденсируют небольшое количество NH_3 и образовавшийся синий раствор щелочного металла пропускают через тонкую трубочку *7* в часть трубки *5*. В этой трубке NH_3 испаряют, так что свободный щелочной металл остается в ней, и пропускают газ снова в трубку *6* для новой конденсации. Путем многократного повторения этих операций сплав из плотного слоя фильтра *1* в исчерпывающей степени экстрагируется и остается соединение, на которое NH_3 совсем не оказывает растворяющего действия или оказывает такое действие лишь в незначительной степени.

Таким путем были, например, получены соединения Na_3As, Na_3Sb, Na_3Bi, $Na_{15}Pb_4$, $Na_{15}Sn_4$, $NaZn_{13}$, Na_2Au в виде чистых хорошо образованных монокристаллов.

Литература. I. Klinger P., Koch W., in Handb. f. d. Eisenhüttenlaboratorium, Bd. II, Düsseldorf, 1941, S. 441; Houdremont E. P., Klinger P., Blaschczyk G., Arch. Eisenhüttenw., **15**, 257 (1941—1942); Koch W., Stahl u. Eisen, **69**, 1 (1949); Klinger P., Koch W., Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Düsseldorf, 1950, S. 49.

II. Hansen M., Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin, 1936; Brauer G., Z. anorg. Chem., 242, 1 (1939).

III. Weibke F., дипломная работа, Hannover, 1928; Zintl E., Kaiser H., Z. anorg. Chem., **211**, 113 (1933); Zintl E., Harder A., Z. Elektrochem., **41**, 767 (1935); Haucke W., ibid., **43**, 712 (1937); Zintl E., Haucke W., ibid., **44**, 104 (1938).

Особые методы

Кроме описанных выше методов, известны еще и другие возможности получения интерметаллических и полуметаллических соединений, которые, однако, до сего времени использовались лишь в специальных случаях и при ограничительных условиях.

I. Сплавы могут образовываться, когда их металлические компоненты выделяются из соответствующих неметаллических соединений под влиянием одновременно протекающих реакций химического восстановления.

Так, например, совместное восстановление водородом окиси ниобия и окиси никеля имеет своим результатом образование сплава никеля с ниобием [1]; восстановительное термическое разложение изоморфных смесей формиатов или оксалатов железа, кобальта и никеля имеет своим результатом образование мелкокристаллических порошков сплавов, которые заслуживают внимания в том отношении, что они соответствуют фазовым равновесиям при относительно низких температурах [2].

II. Синтезы сплавов и интерметаллических фаз можно осуществить и путем соединения обоих компонентов в растворенном виде. В качестве растворителя применяются посторонние, почти не участвующие в процессе металлы, обычно с невысокой точкой плавления, например ртуть, алюминий, магний. Температуры смешения находятся в соответствии с этим между обычной

температурой и температурой в несколько сот градусов.

В ртутном растворе удается с успехом синтезировать и при низкой температуре такие интерметаллические фазы, которые невозможно получить при повышенной температуре методом сплавления или спекания [3].

В жидком алюминии могут, например, быть получены силициды, бориды и др. (см. стр. 856 и след.). Из жидкой меди можно получить специальные силициды (см. стр. 856).

Для синтеза фаз, образующихся при сплавлении щелочных металлов (щелочноземельных металлов) пользуются также в качестве растворителя и жидким аммиаком. До сих пор этот метод применялся, правда, преимущественно лишь в отношении неметаллических или полуметаллических соединений щелочных металлов [4].

III. Некоторые сплавы могут быть получены путем электролитического выделения из водных растворов. Будут ли оба металлических компонента осаждаться совместно и в желательном количественном соотношении, это зависит от состава электролита, от условий выделения и от присутствия особых способствующих выделению добавок. Гальванически осажденные сплавы состоят, как и затвердевшие сплавы, из гетерогенных кристаллизатов, смешанных кристаллов или из промежуточных фаз и могут отклоняться от соответствующих сплавов, полученных термическим путем как в отношении фазовых границ, так и по многим физико-технологическим свойствам [5].

До сего времени были исследованы таким путем следующие бинарные системы сплавов: Cu—Zn, Cu—Sb, Cu—Bi, Cu—Pb, Ag—Zn, Ag—Cd, Ag—Au, Ag—Bi, Ag—Pb, Au—Cu, Au—Ni, Ni—Zn, Ni—Cd, Ni—Fe, Zn—Cd, Pb—Sn, W—Ni, W—Co, W—Fe.

При высокой температуре также удается получить из жидких сплавов некоторых соединений металлов интерметаллические или полуметаллические соединения путем электролиза.

При этом часто играют до известной степени существенную роль вторичные реакции. Разработанный главным образом Андрие и Додеро [6] метод до сих пор был применен лишь к получению боридов (см. стр. 857 и след.), силицидов (см. ниже), фосфидов, арсенидов и карбидов.

Литература. 1. Grube G., Kubaschewski O., Zwiauer K., Z. Elektrochem., **45**, 881 (1939).

2. Lihl F., Metall, 5, 183 (1951); Hund F., Z. Elektrochem., **56**, 609 (1952); Lihl F., Wagner H., Zemsch P., Z. Elektrochem., **56**, 619 (1952). 3. Lihl F., Dehmel A., Z. Metallk., **43**, 307 (1952); Lihl F., Z. Metallk., **43**, 310 (1952). 4. Работы Lebeau P., Joannis A. и Hugot C., C. J., **114—134** (1892—1902); Работы Zintl E. et al., Z. phys. Chem. (A) **154**, 1, 47 (1931); Z. Elektrochem., **40**, 588 (1934); Z. phys. Chem. (B) **37**, 323 (1937). 5. Обзоры: Raub E., Metalloberfläche, **7**, 17 (1953); Raub E., Feinwerkstechnik, **53**, 205 (1949); **54**, 288 (1950). 6. Обзоры: Andrieux L., Ann. chim. (10) **12**, 423 (1929); Chim. et industr., **27**, Sondernr., 3, 411 (1932); Rev. métall. **32**, 487 (1935); Congr. chim. ind. Nancy, **18**, 1, 124; Andrieux L., Weiss G., Bull. soc. chim. France, Mém. (5), **15**, 598 (1948); Andrieux L., Dodero M., C. R., **198**, 753(1934); Dodero M., Bull. soc. chim. France, Mém. (5) **17**, 545 (1950.)

СИЛИЦИДЫ

Указания относительно методов получения силицидов металлов содержатся в приведенной ниже табл. 5.

I. Силициды могут быть получены из элементов по классическому методу синтеза Муассана путем сплавления. При этом вообще необходимо смесь нагревать до столь высокой температуры, что тщательное проведение опыта обычно оказывается невозможным вследствие протекающих реакций с материалом посуды и с газами или вследствие потерь от испарения; степень чистоты и выходы обычно являются весьма недостаточными.

а) Однако в некоторых случаях, например в случае силицидов титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, рения, удается осуществить получение также путем спекания порошкообразных смесей компонентов при сравнительно не очень высоких температурах ($< 1500°$). При этом исходят из возможно более чистых основных материалов с величиной зерен $< 0{,}06$ *мм*; смесь спрессовывают в таблетки и нагревают в вакууме или в атмосфере аргона.

б) По Киферу и Червенка, можно смеси уплотнять с успехом еще во время их нагревания. В печи Таммана при прочных графитовых матрицах с внутренним диаметром, равным 15 *мм*, спрессовывают материал при 1100—1500° под давлением 200 *кг/см*^{2}. Полученную пробную таблетку после охлаждения отшлифовывают с поверхности; тогда она содержит только 0,02—0,05% углерода.

II. Получение путем восстановления окисей металлов кремнием, SiC или SiO_2 (силикатами) в присутствии углерода требует вообще очень высоких температур и дает продукты сплавления, из которых лишь с трудом удается выделение определенных силицидов. Наряду с этим методом, имеющим скорее чисто исторический интерес, приобретает известное значение один современный метод выделения. Кремний наивысшей чистоты добавляют к окиси металла стехиометрически точно в таком количестве, чтобы кислород окиси улетучивался в виде SiO. Затем

Таблица 5

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ

Метод	Схема реакции
I. Синтез из компонентов:	
а) путем сплавления	$Me + Si \rightarrow MeSi$, $MeH + Si \rightarrow MeSi + H_2$
б) путем спекания или спекания под давлением	
II. Взаимодействие окисей металлов с Si, SiC, SiO_2 (силикатами) + C	$MeO + Si \rightarrow MeSi + SiO$ $MeO + SiC \rightarrow MeSi + CO$ $MeO + SiO_2 + C \rightarrow MeSi + CO$ Силикат Me + C → MeSi + CO; (неблагоприятный состав реагентов: $MeO + Si \rightarrow MeSi + SiO_2$)
III. а) Алюминотермический и магниотермический методы	$MeO + Al(Mg) + SiO_2 + S \rightarrow MeSi$ (в алюминии) + шлаки, содержащие Al(Mg)—S
б) Алюминосилицидный метод	Al—Si + Me → MeSi (в алюминии) $Al—Si + MeF_2 \rightarrow MeSi$ (в алюминии) + AlF_3 $Al—Si + MeO + NaF \rightarrow MeSi$ (в алюминии) + $Na_3AlF_6 + Al_2O_3$
в) Медносилицидный метод	Cu—Si + Me → MeSi (в меди) $Cu—Si + MeO \rightarrow MeSi$ (в меди) + $CuO \cdot SiO_2$
IV. Электролиз расплавленных солей	$K_2SiF_6 + MeO \rightarrow MeSi + KF$
V. Отделение из газовой фазы	$Me + SiCl_4 + H_2 \rightarrow MeSi + HCl$

в высоком вакууме удается легко получить при сравнительно низкой температуре очень чистые силициды.

Этот метод может быть применен всегда в тех случаях, когда как металл, так и его восстанавливаемый окисел являются труднолетучими (переходные металлы от 3 до 8 группы периодической системы элементов). Таким путем могут, например, быть получены в чистом виде весьма мало доступные для получения другим путем силициды редкоземельных металлов.

III. Примененный впервые Хёнигшмидом метод алюминотермического или магниотермического получения силицидов из окислов металлов и SiO_2 приводит в результате к чистым продуктам только в тех случаях, когда образовавшийся силицид оказывается внедренным в массу избытка восстановительного металла, преимущественно алюминия. Только в тех случаях, когда при этом образуется королёк, его удается отделить от неметаллических шлакоподобных продуктов реакции. Из королька можно в этих случаях при помощи химических реактивов (разбавленной щелочи или разбавленной кислоты) выделить силицид в виде кристаллического порошка путем растворения остальной массы. Некоторые силициды могут соответственно этому быть получены также путем приведения во взаимодействие с кремнием не окисла металла, но самого металла в присутствии третьего расплавленного металла, который служит растворителем. В качестве таких растворяющих металлов оказались весьма пригодными прежде всего алюминий и медь. Для случая с алюминием можно исходить из предварительных сплавов алюминия с компонентами (например, из сплавов Th—Al и Si—Al для синтеза $ThSi_2$). Можно также осуществлять образование компонентов силицида сначала из других соединений, преимущественно из фторидов металлов или из окисей металлов + фторид щелочного металла.

Во всех случаях силицид оказывается внедренным в избыток алюминия.

По такому методу можно получить, например, $NbSi_2$, $TaSi_2$, $ThSi_2$, $MoSi_2$, WSi_2.

При применении меди в качестве растворяющего металла и в качестве переносчика кремния, по Лебо, отдельные компоненты сплавляют с медью (например, хром, кремний и медь или силициды хрома и меди для получения силицидов хрома) и обрабатывают полученный королёк попеременно разбавленной вдвое концентрированной азотной кислотой и разбавленным раствором NaOH. Таким путем могут быть получены силициды хрома, марганца, железа, кобальта.

Другие методы получения. IV. Путем электролиза сплавов с силикатами или фторосиликатами соответствующего состава могут быть получены силициды титана, циркония, хрома и редкоземельных металлов.

V. По методу наращивания могут быть получены слои силицидов на нитях накала путем нагревания в газообразной смеси водорода и $SiCl_4$.

Данные относительно получения некоторых силицидов можно найти и в других разделах этой книги (силициды щелочных металлов, см. стр. 464, силициды кальция, см. стр. 445, силициды титана, циркония и тория, см. стр. 577).

Литература. Общие сведения: Kieffer R., Benesovsky F., Metall, **6**, 171, 243 (1952).

I. a) Wallbaum H. J., Z. Metallk., **33**, 378 (1941); Brauer G., Scheele W., неопубликованные опыты, по Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939 bis 1946 (FIAT—Review), **24**, 11, S. 106; Brewer L., Searcy A W., Templeton D. H., Dauben C. H., J. Am. Ceram. Soc., **33**, 291 (1950); б) Kieffer R., Cerwenka E., Z. Metallk., **43**, 101 (1952).

II. Brauer G., Haag H., Z. anorg. Chem., 267, 198 (1952).

III. Hönigschmid O., Monatsch. Chem., **27**, 205 (1906); **28**, 1017 (1907); Defacqz E., C. R., **147**, 1050 (1908); Brauer G., Mitius A., Z. anorg. Chem., **249**, 325 (1942); Brauer G., Haag H., ibid., 259, 197 (1949); Lebeau P., C. R., **136**, 89, 231 (1903); Lebeau P., Figueras J., C. R., **136**, 1329 (1903).

IV. Dodero M., диссертация, Grenoble 1937; C. R., **199**, 566 (1934); Bull. soc. chim. France, **1950**, 545.

V. Campbell I. E., Powell C. F., Nowicki D., Gonser B. W., J. Electrochem. Soc., **96**, 318 (1949).

БОРИДЫ

Важнейшие возможности получения боридов, преимущественно металлов переходного ряда, приведены в табл. 6.

I. Путем сплавления компонентов при очень высокой температуре по старым указаниям получаются лишь недостаточно чистые препараты. Наоборот, с помощью самого чистого бора в порошкообразном виде (о получении см. стр. 369) по методу спекания в эвакуированных кварцевых трубках, в вольфрамовых лодочках, в вакууме, в атмосфере аргона, в молибденовых тиглях или, наконец, по методу спекания под давлением в угольных трубках удается получить чистые бориды, например бориды титана, циркония, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама. При этом реакции протекают при температурах 1300—2050°; экзотермические реакции начинаются при 950—1250°.

II. Методы восстановления действием алюминия, магния или кремния дают возможность исходить из окислов и, в частности, обходить необходимость получения бора в чистом виде. Зато при этом приходится иметь дело с тем неудобством, что образовавшиеся кристаллы боридов приходится химическим путем отделять от сопровождающих их веществ.

III. Из тонкоизмельченного в порошок металла (например, титана или циркония; для этих металлов и был разработан этот метод), из карбида бора B_4C и соответствующей окиси спрессовывают таблетки, которые затем в атмосфере водорода нагревают в угольной печи до начала реакции при 2000°. При этом таблетки лежат на вольфрамовом листе, защищенном промежуточным слоем TiC от непосредственного соприкосновения с угольной трубкой. К смеси, соответствующей теоретическому составу, например,

$$7Ti + 3B_4C + B_2O_3 = 7TiB_2 + 3CO$$

или

$$3Ti + 2B_4C + TiO_2 = 4TiB_2 + 2CO,$$

Таблица 6

ПОЛУЧЕНИЕ БОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Метод	Схема реакции
I. Синтез из компонентов:	
а) путем сплавления	Me + B → MeB, MeH + B → MeB + H_2
б) путем спекания или спекания под давлением	
II. Алюминотермические, силикотермические, магниотермические методы	MeO + B_2O_3 + Al(Si, Mg) → MeB + окись Al(Si, Mg)
III. Восстановление окислов углеродом	MeO + B_2O_3 + C → MeB + CO
IV. Борокарбидный метод	Me(MeH, MeC, MeO) + B_4C + B_2O_3 → MeB + CO
V. Электролиз расплавленных солей	MeO + борат щелочных (щелочноземельных) металлов + фторид щелочного (щелочноземельного) металла → MeB + фтороборат щелочного (щелочноземельного) металла
VI. Выделение из газовой фазы	Me (галогенид металла) + галогенид бора + H_2 → MeB + галогеноводород

должен быть добавлен некоторый избыток окиси, чтобы предотвратить присоединение углерода из материала самой печи к продукту реакции.

IV. Для получения менее значительных количеств чистых препаратов бора является пригодным также и метод электролиза расплавленных солей. Выделившийся на катоде из боратов щелочных и щелочноземельных металлов бор соединяется с образующимся одновременно свободным металлом.

V. В результате пропускания смесей из галогенида металла, BBr_3 и водорода над раскаленными металлами, играющими роль носителей, образуются на поверхности этих металлов вообще только слои боридов, но не компактные однородные препараты.

Литература. Общие сведения: Kieffer R., Benesovsky F., Metall, **6**, 171, 243 (1952).

I. а) Moissan H., Der elektrische Ofen, Berlin, 1900; отдельные публикации; Wedekind E., Ber. dtsch. chem. Ges., **46**, 1198 (1913); Binet du Jassonneix, C. R., **143**, 169, 897, 1149 (1906); б) Kiessling R., Acta chem. scand., **4**, 209 (1950); Ehrlich P., Z. anorg. Chem., 259, 1 (1949); Brewer L., Sawyer D. L., Templeton D. H., Dauben C. H., J. Am. Ceram. Soc., **34**, 173 (1951).

II. Wedekind E., Ber. dtsch. chem. Ges., **46**, 1198 (1913); Norton J. T., Blumenthal H., Sindeband S. J., Trans. AIME, **185**, 749(1949); Sindeband S. J., ibid., **185**, 198 (1949).

III. McKenna P. M., Ind. Eng. Chem., 28, 767 (1936).

IV. Kieffer R., Benesovsky F., Honak E. R., Z. anorg. Chem., 268, 191 (1952); Honak E. R., диссертация, T. H., Graz, 1951.

V. Andrieux L., диссертация, Univ., Paris, 1929; Rev. Metall., 45, 49 (1948); Weiss G., диссертация, Univ. Grenoble, 1946; Ann. chim., 1, 446, (1946); Norton J. T., Blumenthal H., Sindeband S. J., Trans. AIME, **185**, 748 (1949).

VI. Moers M., Z. anorg. Chem., 198, 243 (1946); Campbell J. E., Powell C. F., Nowicki D., Gonser B. W., J. Elektrochem. Soc., **96**, 318 (1949).

АМАЛЬГАМЫ

Получение сплавов ртути легко удается для большинства низкоплавких металлов (т. пл. $< 1000°$) в тех случаях, когда они вообще способны образовывать амальгамы при взаимодействии компонентов в закрытых железных тиглях и в стеклянных ампулах, в которые иногда еще можно помещать вставные тигли (см. общие сведения о получении интерметаллических соединений, стр. 843 и след.). При этом имеется возможность выбирать любой состав амальгамы, образованной из основного металла и ртути, в границах, определяемых фазовыми соотношениями.

Амальгамы можно, кроме того, получить также по довольно общему методу путем электролиза металлической соли на ртутном катоде. Концентрация выделившегося металла в образованной таким путем амальгаме может быть повышена в значительной степени так, что при этом будут выделяться твердые фазы. Этот метод удается применить даже к металлам с исчезающе малой растворимостью в ртути (например, к железу); в этих случаях получают суспензии в ртути, обнаруживающие свойства, весьма сходные со свойствами «настоящих» амальгам.

Для определенных целей, в особенности же для применения в качестве восстановителей, в лаборатории желательно располагать простыми методами получения жидких или полутвердых амальгам неблагородных металлов. Для таких случаев могут быть применены следующие специальные методы.

АМАЛЬГАМА НАТРИЯ

ЖИДКАЯ АМАЛЬГАМА (ОКОЛО 1% НАТРИЯ)

I. Очищенный металлический натрий в количестве, например, 11,5 *г* разрезают на кубики с длиной ребра, приблизительно равной 5 *мм*, и эти кубики растворяют в 1150 *г* (85 *мл*) чистой ртути, находящейся в широкогорлой полулитровой конической колбе, быстро погружая их один за другим при помощи заостренной стеклянной палочки в предварительно нагретую до 30—40° ртуть. Лист картона, через который вводится стеклянная палочка, покрывает отверстие конической колбы и предохраняет продукт реакции от разбрызгивания, происходящего вследствие сравнительно бурной реакции образования амальгамы.

II. По другому методу, 3,5 *г* натрия расплавляют в конической колбе емкостью 250 *мл* под защитным слоем 10—15 *мл* толуола на электрической нагревательной плитке и добавляют при помешивании или при встряхивании по каплям 340 *г* (25 *мл*) ртути. Прибавление первых миллилитров ртути вызывает энергичную реакцию; затем образование амальгамы протекает менее бурно. Толуол при этом находится в состоянии непрерывного кипения; под конец его декантируют или заменяют другими жидкостями.

Можно также применить следующие методы получения твердой амальгамы с соответственно измененными соотношениями количеств.

ТВЕРДАЯ АМАЛЬГАМА (ОКОЛО 2—3% НАТРИЯ)

I. Особо чистый материал в небольшом количестве можно получать по Физеру. 6,9 *г* аккуратно разрезанного на куски натрия (для амаль-

гамы с содержанием 2% или 10 *г* натрия для амальгамы с содержанием 3% натрия) помещают в круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*. Через оба боковых горла проходят трубки для ввода и выпуска азота. В среднее горло вставлена капельная воронка с 340 *г* (25 *мл*) ртути. После тщательного заполнения колбы азотом к натрию добавляют 10 *мл* ртути и колбу осторожно нагревают свободным пламенем до тех пор, пока не начнется реакция. Затем медленно приливают остальное количество ртути; при этом достаточно только еще слегка подогревать колбу. Когда все количество ртути будет таким образом прибавлено в колбу, еще горячую расплавленную амальгаму выливают на чистую плитку и разбивают ее, пока она еще теплая и хрупкая, на куски.

II. Другой метод, по которому могут быть получены и значительные количества амальгамы, осуществляют таким образом, что в первую очередь нагревают, например, 51 *г* чистого свежеразрезанного натрия, помещенного в эмалированный сосуд (диаметром около 18 *см*) под парафиновым маслом, до плавления. Масло должно в виде защитного слоя находиться на уровне, расположенном на расстоянии около 1 *см* над натрием. К расплавленному натрию медленно и при непрерывном помешивании добавляют после этого из капельной воронки 1650 *г* (122 *мл*) ртути. Процесс заканчивается в течение 3—4 мин. Главную массу парафинового масла сливают. По охлаждении амальгама затвердевает при температуре около 250°, причем в процессе охлаждения ее необходимо растолочь прочным пестиком на мелкие зерна. Можно также еще горячую жидкую амальгаму вместе с приставшим к ней маслом вылить в фарфоровую чашку, дать ей затвердеть в виде плоской лепешки и растолочь твердый продукт в ступке до желаемой величины зерен.

После полного охлаждения куски амальгамы отмывают петролейным эфиром или бензолом от масла, высушивают снова для удаления промывных жидкостей и сохраняют без доступа воздуха.

Свойства. Амальгамы, содержащие до 3% натрия, не являются слишком чувствительными к действию воздуха. Однако при их хранении необходимо тщательно позаботиться об их защите от действия воздуха. Температуры полного перехода в жидкость (температуры ликвидуса) составляют при 0,5% натрия 0°; при 1,0%—50°; при 1,5%—100°; при 2%—130°; при 2,5%—156°; при 3,0%—250°; при 4,0%—320°.

Литература. Синт. орг. преп., сб. 1, Издатинлит, 1949, стр. 235; Ренфроу В., Хаузер Ч., Синт. орг. преп., сб. 2, Издатинлит, 1949, стр. 482; Делоффе В., Герреро Т., Синт. орг. преп., сб. 3, Издатинлит, 1952, стр. 299; Babcock S. H., в Booth H. S., Inorganic Syntheses, Vol. 1, p. 10, New York—London, 1939; Fieser L. F., Experiments in Organic Chem., p. 419, New York, 1941.

АМАЛЬГАМА КАЛЬЦИЯ

Отверстие небольшого стального баллона *1*, изображенного на рис. 317, снабжено плоской, хорошо сделанной нарезкой, на которую герметически навинчена выточенная из того же материала головка *2*. Полный затвор обеспечивается при помощи конуса. Головка просверлена, и к ней сверху присоединен редукционный вентиль Россиньоля *3*; манометр *4* и трубопровод высокого давления *5* соединены с азотным баллоном. В баллоне находится подвижный поршень *6*; просвет между ним и стенками баллона весьма невелик.

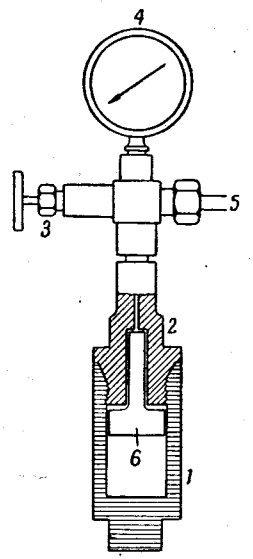


Рис. 317. Получение амальгамы кальция.
1—стальной баллон длиной 19 *см*, внешним диаметром 5,5 *см* и толщиной стенок 9 *мм*, объем до нарезки около 45 *мл*; *2*—головка баллона; *3*—редукционный вентиль Россиньоля; *4*—манометр; *5*—медный трубопровод высокого давления; *6*—подвижный поршень.

Сначала в баллон вносят около 35 *мл* чистой ртути, затем около 7—10 *г* продажного очищенного напилем кальция, после чего вставляют поршень. Затем цилиндр плотно закрывают головкой и в него пропускают азот до достижения давления 60—70 *ат*. Через несколько минут можно установить образование амальгамы по заметному разогреванию нижней части баллона. Через 10—15 мин. реакция во всяком случае заканчивается. В баллоне снижают давление, его открывают, быстро переводят амальгаму в сухую, хорошо закрывающуюся баночку емкостью до 60 *мл*, споласкивают стальной баллон небольшим количеством чистой ртути и наполняют ртутью баночку почти до самой пробки. При разбавлении ртутью амальгама сильно разогревается. Ее хорошо встряхивают и дают ей охладиться.

Свойства. Полученная таким путем амальгама содержит около 1% кальция. Она иногда затвердевает на холоду; в хорошо закрытых склянках устойчива в течение неограниченного времени.

Согласно критической сводке М. Ханзена, кривая ликвидуса в системе Ca—Hg характеризуется при содержании 2% кальция температурой около 250°, при содержании 1% кальция—температурой около 100°, при 0,3% кальция—температурой около 25°. Главная часть такой амальгамы затвердевает при температуре перитектики, равной —39°.

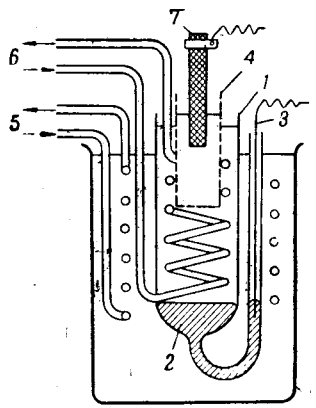
Литература. B r u k l A., Angew. Chem., 52, 151 (1939).

АМАЛЬГАМЫ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

Получение амальгам стронция и бария осуществляют путем электролиза соответствующих растворов хлоридов на ртутном катоде. Каждая из описанных ниже опытных установок для получения определенных амальгам может быть применена и для получения других амальгам.

АМАЛЬГАМА СТРОНЦИЯ

Для ее получения пользуются установкой для электролиза, изображенной на рис. 318. В сосуде для электролиза *1* содержится около 300 *мл* слабо подкисленного соляной кислотой



Р и с. 318. Получение амальгамы стронция.

1—сосуд для электролиза; *2*—ртутный катод; *3*—подводка тока (платиновая проволока); *4*—глиняная диафрагма; *5,6*—внутренний и внешний змеевики; *7*—графитовый стержень.

насыщенного раствора самого чистого $SrCl_2$, который в данном случае должен быть предварительно еще очищен путем перекристаллизации от следов присутствующих в нем солей натрия и железа. В качестве катода *2* служат 600 *г* (45 *мл*) чистой перегнанной ртути, к которой при помощи толстой платиновой проволоки *3* подводят электрический ток. Анодное пространство отделено при помощи подвешенной глиняной диафрагмы *4*; через нее проходит графитовый стержень толщиной приблизительно 10 *мм*, который является анодом. Электролиз производят током 6,5 *а*, что при поверхности катода в 24 $см^2$ соответствует плотности тока 0,27 *а* на 1 $см^2$. Вследствие сильного нагревания при прохождении тока температуру электролита поддерживают на уровне 38—40° при помощи внешнего и внутреннего змеевиков *5* и *6*. Эта температура является наилучшей для электролиза. Через каждые $^1/_4$ часа жидкость в анодном пространстве сменяют для того, чтобы предотвратить накопление в нем хлора и избегнуть опасности перехода хлора в катодное пространство.

Приблизительно через $1^1/_2$ часа содержание стронция в ртути повышается до 1,3%, и амальгама начинает приобретать благодаря достижению точки ликвидуса кашеобразную консистенцию. Электролиз прерывают; сначала выливают электролит, затем удаляют амальгаму, промывают ее несколько раз водой и высушивают фильтровальной бумагой.

Свойства. При комнатной температуре амальгама является твердым телом и имеет серебристый блеск. Сохранять ее необходимо без доступа воздуха.

Литература. N o l l e c k L., N o d d a c k W., Angew. Chem., 50, 819 (1937).

АМАЛЬГАМА БАРИЯ

В стакан емкостью 250 *мл* вводят в качестве катода 250 *г* (18 *мл*) чистой ртути, 100 *мл* насыщенного раствора $BaCl_2$ и горизонтально расположенную платиновую пластинку размером в 5—10 $см^2$ в качестве анода. Подводку тока к ртути осуществляют при помощи платиновой проволоки, впаянной для изоляции от электролита в стеклянную трубку.

В сосуде для электролита устанавливают напряжение 6—7 *в* и подвергают раствор электролизу в течение 2—$2^1/_2$ час. током 1,75—2,5 *а*. При электролизе, продолжающемся слишком долго, наступает сильное повышение напряжения тока, выделение газа на катоде и разложение амальгамы Оказывающее в данном случае помеху выделение кристаллических частичек амальгамы на поверхности ртути устраняют при помощи медленно вращающейся автоматической мешалки или путем удаления этих кристаллов палочкой, грибовидно сплющенной на одном конце.

В заключение раствор сливают, амальгаму хорошо промывают дестиллированной водой, затем спиртом и эфиром и сохраняют ее без доступа воздуха; она содержит около 3% бария.

Литература. McPhail Smith G., Bennett A. C., J. Am. Chem. Soc., **31**, 804 (1909); Marklein B. C., West D. H., Audrieth L. F., Booth H. S., Inorg. Syntheses, **1**, p. 11, New York—London, 1939.

АМАЛЬГАМЫ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, ОЛОВА И ВИСМУТА

(жидкие)

Для получения жидкой амальгамы цинка с содержанием 2—3% цинка 4 *г* чистого цинка в зернах, стружках или, еще лучше, в виде фольги, обезжиривают эфиром, промывают цинк разбавленной серной кислотой и затем нагревают его на водяной бане с 200 *г* (14,8 *мл*) ртути и с 2 *мл* 1 н. серной кислоты в колбочке емкостью 100 *мл*. Приблизительно через 20 мин. наступает полное растворение. Жидкую амальгаму несколько раз промывают сильно разбавленной серной кислотой и после охлаждения отделяют в делительной воронке от выделяющихся иногда твердых частей (β- или γ-фаз состава, приблизительно соответствующего формуле $HgZn_2$), которые затем служат для повышения концентрации цинка в использованной несколько раз амальгаме с сильно уменьшившимся содержанием цинка.

Получение жидких амальгам кадмия и висмута с содержанием около 3% этих металлов осуществляется аналогичным путем. При получении амальгамы висмута вместо серной кислоты применяют соляную. Жидкую амальгаму свинца с содержанием около 3% этого металла получают из чистого свинца, который предварительно очищают при помощи соляной кислоты от слоя окислов, после чего высушивают и нагревают с вычисленным количеством ртути. Полученную амальгаму промывают водой.

Для получения амальгамы олова с содержанием до 8% олова гранулированное олово нагревают с ртутью под слоем соляной кислоты. Получение твердой амальгамы олова с содержанием около 68% олова и 32% ртути описано на стр. 354.

Свойства. Описанные жидкие амальгамы очень устойчивы и могут сохраняться в течение долгого времени под слоем слабо подкисленной воды, так как они лишь крайне медленно реагируют с ней. Они применяются в объемном анализе в качестве восстановителей.

Литература. Brennecke E., Flussige Amalgame als Reduktionsmittel in der Massanalyse (Brennecke, Fajans, Furmann, Lang, Stamm, Neuere Massanalytische Methoden, Stuttgart, 1951). Winterstein C., Z. anal. Chem., **117**, 81 (1939).

Амальгамы редкоземельных металлов

Амальгамы редкоземельных металлов с содержанием приблизительно до 3% редкоземельного металла могут быть с успехом получены путем электролиза спиртовых растворов соответствующих безводных хлоридов с ртутным катодом и с графитовым анодом. После их получения можно осуществить и дальнейшее концентрирование таких амальгам путем отгонки от них ртути.

Литература. Jukkola E. E., Audrieth L. F., Hopkins B. S., в Booth H. S., Inorg. Syntheses, **1**, p. 15, New York—London, 1939.

СПЛАВЫ КАЛИЯ С НАТРИЕМ

(жидкие)

На термической диаграмме состояния K—Na кривая ликвидуса проходит через минимум, соответствующий температуре —12,5°, при 77,3 вес. % калия. Сплавы с составом, близким к этой точке, при комнатной температуре являются жидкостями (при +20° все сплавы, содержащие от 45 до 90% калия, еще являются жидкими) и обнаруживают более значительную реакционную способность по сравнению с обоими щелочными металлами, взятыми в отдельности.

Такие смеси получают осторожно, нагревая, например, 3 *г* аккуратно нарезанного калия с 1 *г* так же тщательно подготовленного натрия или другие соответствующие количества обоих металлов под слоем безводных ксилола или толуола, при этом сдавливая и перемешивая металлы стеклянной палочкой с плоским концом.

По Лехеру, соединение обоих металлов осуществляют при комнатной температуре, растворяя в защитной жидкости незначительное количество спирта и тем самым активируя с поверхности куски металлов. Для этой цели применяют, например, сосуд Шленка, состоящий из грушевидной нижней части, с направленной прямо кверху более узкой шейкой и со второй шейкой, направленной косо в сторону. В этот сосуд вносят 0,35 *г* натрия и 1,6 *г* калия (для органических реакций), а также лигроин, который содержит в небольшом количестве спирт, и пропускают в сосуд через боковую шейку в качестве защитного газа азот. При спрессовывании металлов посредством пропущенной через верхнюю шейку стеклянной палочки с плоским концом оба металла соединяются с образованием жидкого сплава. Затем при непрерывном пропускании азота вымывают лигроин, содержащий спирт вместе с суспендирован-

ными в нем примесями, чистым высушенным лигроином.

Разумеется, для получения этого сплава могут, кроме сосуда Шленка, быть использованы и другие приборы, обеспечивающие работу без доступа воздуха. С жидкими сплавами следует обращаться с большой осторожностью; работать с ними на воздухе нельзя и необходимо защищать их от соприкосновения с воздухом при помощи защитной жидкости или защитного газа (азот, двуокись углерода), так как они способны к самовоспламенению.

Литература. Lecher H., Ber. dtsch. chem. Ges., 48, 524 (1915). Zur Untersuchung von therm. Diagramm und Kristallstrukturen im System K—Na, u. anderen binären Systemen der Alkalimetalle untereinander; ср. Helms A., Klemm W., Z. anorg. Chem., 242, 201 (1939).

ЛЕГКОПЛАВКИЕ СПЛАВЫ

Для специальных целей, например для заполнения нагревательных бань, манометров или плавких предохранителей, пользуются сплавами, отличающимися низкими температурами плавления. Ниже приводится таблица, в которой сопоставлены свойства некоторых подобных сплавов, устойчивых по отношению к действию воздуха при температуре их плавления и при более высоких температурах.

При применении редких металлов галлия и индия можно получить особые сплавы.

Припой для спаивания стекла со стеклом и стекла с металлом, хорошо смачивающий стекло, состоит из 50% индия и 50% олова.

Обозначение	Т. пл. °С	Процентный состав			
		Bi	Pb	Sn	Cd
Металл Вуда	60	50	25	12,5	12,5
Металл Липовица .	70	50	27	13	10
Металл Лихтенберга	92	50	30	20	—
Металл Розе	94	50	25	25	—
Металл Ньютона . .	103	53	—	26	21
Эвтектическая смесь Bi—Pb	125	56	44	—	—
Эвтектическая смесь Bi—Sn	139	58	—	42	—
Эвтектическая смесь Bi—Cd	144	62	—	—	38
Эвтектическая смесь Pb—Sn	183	—	38	62	—

Т. пл., °С	Процентный состав					
	B	Pb	Sn	Cd	In	Ga
47	41	22	10,8	8,2	18	—
16	—	—	—	—	24	76
15	—	—	12	—	—	88

Литература. Ullmann F., Enzyklopädie der technischen Chemie, Berlin, Wien 1928—1932; D'Ans J., Lax E., Taschenbuch für Chemiker, Physiker, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1949; Hansen M., Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin, 1936; Smithells C. J., Metals Reference Book, London, 1949; Ludwick M. T. (The Indium Corp. of Amer.), Jndium и т. д., New York, 1950; Kroll W., Metallwirtschaft, 11, 435 (1932).

ПЕРЕСЧЕТ ДАННЫХ РАСТВОРИМОСТИ

$D_{рл}$ — плотность растворителя
$D_{рр}$ — плотность раствора
$D_{вещ}$ — плотность растворенного вещества
$M_{рл}$ — молекулярный вес растворителя
$M_{вещ}$ — молекулярный вес растворенного вещества

	Единица концентрации	a	b	c	d
a	Граммы/100 *мл* растворителя	a	$b \cdot D_{рл}$	$\frac{100 \cdot c \cdot D_{рл}}{(100 \cdot D_{рр}) - c}$	$\frac{100 \cdot d \cdot D_{рл}}{100 - d}$
b	Граммы/100 *г* растворителя	$\frac{a}{D_{рл}}$	b	$\frac{100 \cdot c}{(100 \cdot D_{рр}) - c}$	$\frac{100 \cdot d}{100 - d}$
c	Граммы/100 *мл* раствора	$\frac{100 \cdot a \cdot D_{рр}}{(100 \cdot D_{рл}) + a}$	$\frac{100 \cdot b \cdot D_{рр}}{100 + b}$	c	$d \cdot D_{рр}$
d	Граммы/100 *г* раствора (вес. %)	$\frac{100 \cdot a}{(100 \cdot D_{рл}) + a}$	$\frac{100 \cdot b}{100 + b}$	$\frac{c}{D_{рр}}$	d

		d	e	f
d	Граммы/100 *г* раствора (вес. %)	d	$\frac{e \cdot D_{вещ}}{D_{рр}}$	$\frac{100}{1 + \left(\frac{100 - f}{f}\right) \frac{M_{рл}}{M_{вещ}}}$
e	Миллилитры/100 *мл* раствора (объемн. %)	$\frac{d \cdot D_{рр}}{D_{вещ}}$	e	$\frac{100 \cdot D_{рр}/D_{вещ}}{1 + \left(\frac{100 - f}{f}\right) \cdot \frac{M_{рл}}{M_{вещ}}}$
f	Моли/100 молей раствора (мол. %)	$\frac{100}{1 + \left(\frac{100 - d}{d}\right) \frac{M_{вещ}}{M_{рл}}}$	$\frac{100 \cdot M_{рл}/M_{вещ}}{1 + \frac{100 \cdot D_{рр} - eD_{вещ}}{e \cdot D_{вещ}}}$	f

Молярная доля = моли/число молей всех компонентов $= \frac{f}{100}$

Моляльность = моли/1000 *г* растворителя $= \frac{10 \cdot b}{M_{вещ}}$

Молярность = моли/1000 *мл* раствора $= \frac{10 \cdot c}{M_{вещ}}$

Пример вычисления. Концентрация раствора серы в сероуглероде при 15° С при $D_{рр} = 1{,}35$, $D_{рл} = 1{,}26$, $D_{вещ} = 2{,}07$ составляет: 24,0 *г* S/100 *мл* CS_2, или 19,05 *г* S/100 *г* CS_2, или 21,6 *г* S/100 *мл* раствора, или 16,0 S/100 *г* раствора, или 16,0 вес. % S, или 10,4 объемн. % S, или 31,2 мол. % S.

A

Ag 474 сл., 746
Ag_2C_2 483
$AgC_4H_4O_6$ 483
AgCN 321
Ag_2CO_3 483
$AgClO_3$ 168
AgF 133
AgF_2 134
Ag_2F 133
Ag_2HgJ_4 507
AgJ 478
$AgMnO_4$ 669
Ag_3N 482
AgN_3 482
AgNCS 326
$AgNH_2$ 481
$AgNO_2$ 483
$Ag_2N_2O_2$ 245
Ag_2O 478
$Ag_2O \cdot 4WO_3 \cdot aq$ 782
Ag_2O_2 479
$[Ag\ phen_2]S_2O_8$ 484
Ag_2S 479
Ag_2SO_3 481
Ag_2SO_4 480
Ag_2Se 480
Ag_2SiO_3 338
Ag_2Te 480
AlAs 392
$AlAs_3Cl_3$ 387
AlB_2 854
AlB_{12} 370
$AlBr_3$ 385
Al_4C_3 392
$Al(C_5H_7O_2)_3$ 394
Al_4Ce 854
$AlCl_3$ 384
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 385
$(AlCl_3)_2 \cdot SOCl_2$ 387
AlF 383
AlF_3 128
AlJ_3 386
$Al(JO_3)_2NO_3 \cdot 6H_2O$ 394
Al_4La 854
AlN 391
Al_3Nb 854
Al_2O_3 757, 820
$Al_2O_3 \cdot 2SO_2 \cdot 1H_2O$ 390
$Al_2O_3 \cdot 3SO_2 \cdot xH_2O$ 390
$Al(OC_2H_5)_3$ 393
$Al(OH)_3$ 388
$Al(OH)_3 \cdot aq$ 754
AlO(OH) 389
AlP 392
$AlPCl_8$ 387
$AlPO_4$ 392
Al_2S_3 389
Al_2Se_3 390
Al_3Ta 854
Al_2Te_3 391
Al_3Th 854
Al_3Ti 854
Al_3V 854
Al_3Zr 854
As 290
^{76}As 803
$AsBr_3$ 293
$AsCl_3$ 292
AsF_3 117
AsF_5 117
AsH_3 291
As_2H_2 292
AsJ_2 293
AsJ_3 293
$As_2O_5 \cdot 6MoO_3 \cdot aq$ 786
$As_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq$ 785
$As_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot aq$ 781
As_2S_5 295
Au 484 сл., 745
Au_2C_2 489
AuCN 490
AuCl 486
$AuCl_2$ 487
$AuNa_2$ 854
Au_2O_3 487
$Au(OH)_3$ 488
AuS 489
Au_2S 488
Au_2S_3 489

B

B 369 сл.
$B_{12}Al$ 370
$BAsO_4$ 381
BBr_3 371
BCl_3 370
BF_3 126
BN 373, 823
B_2O_3 372
$B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ 777
$B(OCH_3)_3$ 382
BPO_4 381
B_2S_3 373
Ba 433 сл., 436
$BaBr_2$ 437
$Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ 168
$BaCO_3$ 819
$BaCS_3$ 327
$BaCl_2$ 437
$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ 168
$Ba(ClO_4)_2$ 171
$Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 171
$Ba_2[Cu(OH)_6]$ 766
BaF_2 131
BaH_2 437
$Ba_3H_4(JO_6)_2$ 173
$Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$ 278
$BaH_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$ 280
BaJ_2 437
$Ba(MnO_4)_2$ 668
$Ba(N_3)_2$ 442
Ba_3N_2 442
BaO 439

$3BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot aq$ 784
$3BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ 780
$10BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24V_2O_5 \cdot aq$ 787
BaO_2 440
$BaO_2 \cdot 8H_2O$ 441
$Ba_3(PO_2S_2)_2 \cdot 8H_2O$ 284
$BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$ 722
$BaReO_4$ 680
$Ba(ReO_4)_2$ 680
$Ba_3(ReO_5)_2$ 681
BaS 441, 811
$BaSO_4$ 818
$BaSO_4 — KMnO_4$ 669
$BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$ 204
BaSe 441, 813
$BaSiO_3$ 338
$BaSi_2O_5$ 338
$Ba[Sn_2O(OH)_4]$ 772
Be 418
$BeBr_2$ 420
BeC_2 423
Be_2C 423
$BeCO_3$ 421
$BeCl_2$ 419
BeF_2 130
BeJ_2 420
Be_3N_2 423
BeO 421, 818
$Be_4O(CH_3COO)_6$ 424
$Be(OH)_2$ 421
BeS 422
BeSe 423
BeTe 423
Bi 301, 741
^{210}Bi 794
^{212}Bi 795
$BiBO_3$ 304
$BiBr_3$ 302
$BiCl_2$ 302
$BiCl_3$ 301
BiF_3 119
BiF_5 119
BiJ_3 303
Bi_2O_3 755
Bi_2O_4 305
BiOBr 302
BiOCl 302
BiOJ 303
$BiONO_2$ 303
$BiPO_4$ 303
Br_2 148
^{80}Br 798 сл.
$Br_2 \cdot 8H_2O$ 149
BrF_3 100
BrF_5 101
BrO_2 164
Br_2O 164

C

C 306 сл.
C_8Cs 309
$C_{16}Cs$ 309
$CClF_3$ 121
CCl_2F_2 121
$C_2Cl_2F_4$ 121
$C_2Cl_3F_3$ 121
CF 310
CF_4 120
C_4F 311
$C_2HCl_3F_2$ 121
CHF_3 120
CH_3GeJ_3 344
$(CH_3)_2SiCl_2$ 334
C_8K 309
$C_{16}K$ 309
$(CN)_2$ 321
CNBr 322
CNCl 322
CNJ 323
CO 313
CO_2 314
C_3O_2 314
COBrF 122
$COCl_2$ 316
COClF 122
COF_2 121
COJF 123
$(CONH)_3$ 324
COS 317
COSe 318
C_8Rb 309
$C_{16}Rb$ 309
CS_2 316
C_3S_2 317
CSe_2 319
Ca 433 сл.
$Ca(BO_2)_2 \cdot 6H_2O$ 377
$CaBr_2$ 437
CaC_2 443
$CaCN_2$ 444
$CaCl_2$ 437, 751
$Ca(ClO_4)_2$ 171
$Ca(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 171
CaF_2 131
CaH_2 437
CaJ_2 437
Ca_3N_2 442
CaO 437, 819
CaO_2 440
$CaO_2 \cdot 8H_2O$ 440
$Ca(OH)_2$ 439
Ca_3P_2 443
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 272
Ca_2PbO_4 363
CaS 441, 807
CaS/SrS 810
$CaSO_4$ 818
CaSe 441, 813
CaSi 445
$CaSi_2$ 445
$CaWO_4$ 822
Cd 500
$CdAs_2$ 505
Cd_3As_2 505
$Cd_2B_2O_6$ 823
$CdBr_2$ 502
$Cd(C_2H_5)_2$ 505
$Cd(CH_3COO)_2$ 506
$Cd(CN)_2$ 506
$CdCO_3$ 505
$CdCl_2$ 501
$CdCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$ 501
CdF_2 135
CdJ_2 502
Cd_3N_2 504
$Cd(NH_2)_2$ 503
$Cd(OH)_2$ 502
Cd(OH)Cl 501
CdP_2 504
Cd_3P_2 504
CdS 503, 816
CdS/ZnS 815
$Cd(SCN)_2$ 506
CdSe 503
Ce 520 сл.
CeF_3 136
CeF_4 136
CeO_2 526
Ce_2O_3 526
Cl_2 147 сл.
^{38}Cl 798 сл.
$Cl_2 \cdot 6H_2O$ 148
ClF 99
ClF_3 100
ClN_3 238
ClO_2 161 сл.
Cl_2O 160
Cl_2O_6 162
Cl_2O_7 163 сл.
ClO_2F 105
ClO_4F 105
Co 694, 740
$CoAl_2O_4$ 699
$CoBr_2$ 695
$CoBr_2 \cdot 6H_2O$ 695

Co_2C 701
$[Co(CO)_3]_4$ 828
$[Co(CO)_4]_2$ 828
$Co(CO)_4H$ 834
$[Co(CO)_4]_2Hg$ 834
$CoCl_2$ 694
$[Co\ en_3]Br_3 \cdot nH_2O$ 705
$[Co\ en_3]Br(C_4H_4O_6) \cdot 5H_2O$ 705
CoF_2 144
CoF_3 144
CoJ_2 695
$CoJ_2 \cdot 6H_2O$ 696
CoN 701
Co_2N 700
$Co(NH_2)_3$ 699
$[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3H_2O$ 703
$[Co(NH_3)_6]Cl_2$ 694
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 702
$[Co(NH_4)_4Cl_2]Cl$ 704
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 702
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ 702
$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 704
$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ 699
$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ 703
$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ 703
$[Co^{III}(NH_3)_5(O_2)Co^{IV} \cdot (NH_3)_5](SO_4)_2 \cdot SO_4H \cdot 3H_2O$ 705
$Co(NO)_2Br$ 835
$Co(NO)(CO)_3$ 835
$Co(NO)_2Cl$ 835
$Co(NO)_2J$ 835
CoO 696
Co_2O_3 761
Co_3O_4 696
$Co(OH)_2$ 697
CoO(OH) 696
CoP 701
CoP_3 701
Co_2P 701
CoS 697
CoS_2 698
Co_3S_4 698
Co_9S_8 698
$CoSO_2 \cdot 3H_2O$ 202
$Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 698
Cr 614
$CrBr_2$ 616
$CrBr_3$ 616
$Cr(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 626
$[Cr(C_6H_5)_5(H_2O)_2]OH \cdot 2H_2O$ 640
$[Cr(C_6H_5)_3]J$ 642
$[Cr(C_6H_5)_4]J$ 641
$Cr(C_5H_7O_2)_3$ 634
$[Cr(C_2H_5OCS_2)_3]$ 634
$[Cr(C_6H_5)_3]OH$ 642
$[Cr(C_6H_5)_4]OH \cdot 3H_2O$ 641
$Cr(CO)_6$ 826
$Cr(CO)_3Py_3$ 831
$Cr(CO)_4Py_2$ 831
$CrCl_2$ 615
$CrCl_3$ 616
$[CrCl_3(C_2H_5OH)_3]$ 633
$[CrCl_2en_2]Cl$ 624
$[CrCl_2en_2]Cl \cdot H_2O$ 623
$[CrCl_3(NH_3)_3]$ 633
$[CrCl(NH_3)_5Cl_2]$ 622
$[CrCl_3(OH_2)_3]$ 633
$[CrCl(OH_2)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ 620
$[CrCl_2(OH_2)(NH_3)_3]Cl$ 624
$[CrCl(OH_2)_5]SO_4$ 620
$[CrCl_3Py_3]$ 633
$[Cr(Dipy)_3]ClO_4$ 626
$[Cr(Dipy)_3](ClO_4)_2$ 626
$[Cr\ en_3]Cl_3 \cdot H_2O$ 623
$[Cr\ en_3](SCN)_3 \cdot H_2O$ 623
$[Cr\ en_3]_2(SO_4)_3$ 622
CrF_2 139, 144
CrF_3 139, 144
CrF_4 139
CrJ_2 616
CrN 619
$Cr(NH_2 \cdot CH_2 \cdot COO)_3$ 634
$[Cr(NH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_6Cl_3 \cdot 3H_2O$ 625
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ 621
$[Cr(NH_3)_5(NH_2)Cr(OH_2) \cdot (NH_3)_4]Cl_5$ 625
$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ 621
$[Cr(NH_3)_5(OH)Cr \cdot (NH_3)_5]Cl_5$ 625
$Cr_2O_3 \cdot aq$ 751
CrO_2Cl_2 635
CrO_2F_2 140
$Cr(OH)_3 nH_2O$ 618
$[Cr(OH_2)_6](CH_3COO)_3$ 629
$[Cr_3(OH)_2(CH_3COO)_6] — — (CH_3COO) \cdot nH_2O$ 630
$[Cr_3(OH)_2(CH_3COO)_6]Cl \cdot 8H_2O$ 630
$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ 620
$[Cr_3OH(H_2O)(CH_3COO)_6] \cdot (CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 630
CrS 619
Cr_2S_3 619
$[Cr(SCN)_4(C_6H_5NH_2)_2]H \cdot 2C_6H_5NH_2$ 623
$[Cr(SCN)_2en_2]SCN$ 624
$[Cr(SCN)_4Py_2]H \cdot 2Py$ 632
$Cr_2(SO_4)_3$ 622
Cs 450 сл.
$CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 449
$CsBrCl_2$ 158
CsC_8 309
CsC_{16} 309
$CsCO_3$ 463
CsCl 446, 449
Cs_2CrO_4 636
$Cs_2Cr_2O_7$ 636
CsGe 464
CsH 455
$CsJBr_2$ 159
$CsJCl_2$ 159
$CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 671
CsN_3 462
CsO_2 460
Cs_2O 459
$2Cs_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3$ 783
CsOH 461
Cs_2SeCl_6 216
CsSi 464
Cs_2TeCl_6 225
$Cs_3(Tl_2Cl_9)$ 412
$CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 592
Cu 466, 745, 749
^{64}Cu 802
$3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ 473
CuBr 467
$CuBr_2$ 468
$Cu_2C_2 \cdot H_2O$ 472
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 472
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 471
$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 472
CuCl 467
$CuCl_2$ 468
$CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2$ 468
$CuCr_2O_4$ 760
CuF_2 133
CuH 466
Cu_2HgJ_4 507
CuJ 467
$Cu(N_3)_2$ 471
Cu_3N 470
$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ 470
CuO 469, 761
Cu_2O 468
$Cu(OH)_2$ 469
CuP_2 471
Cu_3P 471
CuS 474
Cu_2S 473
Cu_2SO_4 470
Cu_2Se 473
Cu_2Te 474

D

D_2 83 сл.
DBr 86
DCl 85
DF 85
DJ 87

D_2O 82
D_2O_2 92
D_3PO_4 271
D_2S 88
D_2SO_4 89

E

$EuCO_3$ 532
$EuCl_2$ 525
$EuCl_2 \cdot 2H_2O$ 525
EuF_2 525
EuS 531
$EuSO_4$ 529
EuSe 531
EuTe 531

F

F_2 93
F_2O 104
F_2O_2 103
Fe 682, 742, 749
$FeBr_2$ 683
$FeBr_2 \cdot nH_2O$ 684
$FeBr_3$ 684
Fe_3C 688, 853
$[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2] \cdot CH_3COO \cdot H_2O$ 691
$[Fe(CO)_4]_3$ 828
$Fe(CO)_5$ 827
$Fe_2(CO)_9$ 828
$Fe(CO)_4Br_2$ 832
$Fe(CO)_4Cl_2$ 832
$Fe(CO)_4H_2$ 828, 833
$Fe(CO)_4Hg$ 834
$Fe(CO)_4J_2$ 832
$Fe(CO)_3Py$ 831
$Fe_2(CO)_4Py_3$ 831
$FeCl_2$ 683
$FeCl_3$ 683
$Fe_2en_2(CO)_5$ 830
FeF_2 143, 144
FeF_3 143, 144
FeJ_2 684
Fe_2N 688
Fe_4N 688
$Fe(NO)_2(CO)_2$ 835
$[Fe(NO)_2SC_2H_5]_2$ 837
FeO 685
Fe_2O_3 687, 757
$Fe_2O_3 \cdot aq$ 753
$3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ 690
Fe_3O_4 686
FeOCl 687
$Fe(OH)_2$ 686
FeO(OH) 686
FeS 687
$Fe_3(SO_4)_2 \cdot (OH)_5 \cdot 2H_2O$ 690

G

Ga 395 сл.
GaAs 404
$GaBr_2$ 400
$GaBr_3$ 399
$Ga(CH_3)_3$ 397
$GaCl_2$ 400
$GaCl_3$ 399
$Ga(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 396
GaF_3 129
Ga_2H_6 397
$Ga_2H_2(CH_3)_4$ 397
GaJ_3 400
GaN 403
Ga_2O 401
Ga_2O_3 401
$Ga(OH)_3$ 400
GaO(OH) 400
GaP 404
GaS 402
Ga_2S 403
Ga_2S_3 402
GaSb 404
GaSe 403
Ga_2Se 403
Ga_2Se_3 403
GaTe 403
Ga_2Te_3 403
Ge 338, 341
$GeBr_4$ 343
$Ge(CH_3COO)_4$ 346
$GeCl_2$ 342
$GeCl_4$ 342
$GeCH_3J_3$ 344
GeF_4 125
GeJ_2 344
GeJ_4 344
GeO_2 338 сл.
GeS 345
GeS_2 345

H

H_2 79 сл.
H_3AsO_4 294
$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 487
HBF_4 127
HBO_2 374
H_3BO_3 127, 374
HBr 152 сл.
$HBrO_3$ 168
HCN 320
HCl 151, 553
HClO 164
$HClO_3$ 167
$HClO_4$ 170
$H_3Co(CN)_6$ 707
$H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ 631
HF 93 сл.
$H_3Fe(CN)_6$ 691
$H_4Fe(CN)_6$ 691
H_2IrCl_6 729
HJ 154 сл.
HJO_3 169 сл.
$HJCl_4 \cdot 4H_2O$ 160
H_5JO_6 172
$H_2MoO_4 \cdot H_2O$ 646
HN_3 236
$HN_3F \cdot HF$ 112
HNCO 324
$(HNCO)_3$ 324
HNCS 324
HNO_3 243
$H_2N_2O_2$ 244
H_2NSO_3H 251
$HN(SO_3K)_2$ 251
H_2NSO_3K 251
$H_2N_2(SO_3K)_2$ 252
$HNbO_4 \cdot nH_2O$ 609
H_2O 80 сл., 805
H_2O_2 91
HOCl 164
$HON(SO_3K)_2$ 250
$HON(SO_3Na)_2$ 250
H_3PO_2 276
H_3PO_3 276
H_3PO_4 270
$H_4P_2O_6$ 278
$H_4P_2O_7$ 273
$HPO_2(NH_2)_2$ 289
$H_3PO_3NH_2$ 288
H_3PO_3S 283
H_2PdCl_6 725
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 719
H_2S 182 сл., 805
H_2S_2 184
H_2S_3 184
H_2S_4 186
H_2S_x 184
H_2SO_5 200
$H_2S_2O_6$ 203
$H_2S_2O_8$ 200
$H_2S_3O_6$ 205
$H_2S_4O_6$ 206
$H_2S_5O_6$ 207
HSO_3Cl 198
HSO_3F 110
HSO_3NH_2 251
$HSbCl_6$ 298
H_2Se 219
H_2SeO_3 219

H_2SeO_4 219
H_2SiF_6 124
$H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$ 349
$HTaO_4 \cdot nH_2O$ 609
H_2Te 222 сл.
H_2TeO_3 227
H_6TeO_6 228
H_4TiO_5 562
$HTlCl_4 \cdot 3H_2O$ 411
$HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 415
$HV(SO_4)_2$ 591
$HV(SO_4)_2 \cdot n\,H_2O$ 591
$H_{0,5}WO_3$ 651
H_2WO_4 652
Hf 539
$HfBr_4$ 555
HfC 576
$HfCl_4$ 555
HfN 571
HfO_2 563
$HfOCf_2 \cdot 8H_2O$ 559
$HfO(H_2PO_4)_2$ 574
Hg_3As_2 510
$HgBr_2$ 506
$Hg(CH_3)_2$ 510
$Hg(CH_3COO)_2$ 511
$Hg_2(CH_3COO)_2$ 511
$Hg(CN)_2$ 512
Hg_2CO_3 511
$HgCl_2 \cdot 2NH_3$ 509
HgF_2 135
Hg_2F_2 135
$HgNH_2Cl$ 509
$[(HgOH)_2NH_2]OH$ 509
Hg_3P_2 510
HgS 508
$Hg(SCN)_2$ 512
$Hg_2(SCN)_2$ 512
HgSe 508

I

In 404
InAs 408
InBr 406
$InBr_2$ 406
$InBr_3$ 405
InCl 406
$InCl_2$ 406
$InCl_3$ 405
InF_3 129
InJ 406
InJ_2 406
InJ_3 406
InN 408
In_2O 407
In_2O_3 407
$In(OH)_3$ 406
InP 408
InS 407
In_2S 407
In_2S_3 407
InSb 408
InSe 408
In_2Se 408
In_2Se_3 408
InTe 408
In_2Te 408
In_2Te_3 408
Ir 728
$IrCl_3$ 729
$[IrCl(NH_3)_5]Cl_2$ 730
IrF_6 145
IrO_2 728
$Ir_2O_3 \cdot x\,H_2O$ 729
$Ir(OH)_4$ 728

J

J_2 149
^{128}J 798 сл.
JBr 157
JCl 156
JCl_3 157
$J(ClO_4)_3$ 174
JF_5 101
JF_7 102
$J(JO_3)_3$ 175
J_2O_4 175
J_2O_5 164
J_4O_9 175
$JO \cdot JO_3$ 175
$(JO)_2SO_4 \cdot H_2O$ 175
$[J(C_6H_5N)_2]ClO_4$ 174
$J_2(SO_4)_3$ 174

K

K 450 сл.
$K_2[Al_2O(OH)_6]$ 770
K_3As 463
$KAsH_2$ 292
$KAu(CN)_2$ 490
$KAuCl_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ 487
$KAuO_2 \cdot 3H_2O$ 488
KBF_4 128
K_3Bi 463
$KBiO_3$ 304
$KBrF_4$ 133
$KBrO \cdot 3H_2O$ 166
KC_8 309
KC_{16} 309
K_2CO_3 463
$K_2Cd(CN)_4$ 506
$K_3Co(CN)_6$ 706
K_3CoF_7 145
$K_3[Cr(CN)_6]$ 630
$K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 630
$K_2[CrCl_5(H_2O)]$ 614
K_2CrF_6 145
$K_2Cr_3O_{10}$ 776
$K_2Cr_4O_{13}$ 776
K_3CrO_8 637
$K[CrO_3Br]$ 637
$K[CrO_3Cl]$ 636
$K[CrO_3F]$ 636
$K[CrO_3J]$ 637
$K_3[Cr[SCN)_6] \cdot 4H_2O$ 630
$K[Cr(SCN)_4Py_2] \cdot 2H_2O$ 632
K_3CuF_6 145
KF 132
$KF \cdot HF$ 132
K_2FeF_6 145
K_2FeO_4 689
$KFeS_2$ 690
KGe 464
K_2GeF_6 345
KH 455
$KHMoO_6 \cdot 2H_2O$ 647
$K_2Hg(CN)_4$ 512
$KHgJ_3 \cdot H_2O$ 507
$K_3[Hg(NO_2)_5H_2O]$ 513
$K_2Hg(SCN)_4$ 512
K_2IrCl_6 729
K_3IrCl_6 730
KJ 156
$KJBr_2$ 158, 159
$KJCl_2$ 158
$KJCl_4$ 158, 159
$KJ_3 \cdot H_2O$ 158
KJO_4 173
$K_3Mn(CN)_6$ 674
$K_4Mn(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 674
$K_5Mn(CN)_6$ 674
$K_3[Mn(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ 672
$K_2[Mn(C_2O_4)_2(OH)_2] \cdot 2H_2O$ 673
K_2MnCl_5 669
K_2MnCl_6 670
K_2MnF_6 142, 145
$KMnO_4 — BaSO_4$ 669
K_2MnO_4 668
$K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ 648
K_3MoCl_6 645
KN_3 462
KNH_2 776
$K[(NO)_2FeS_2O_3] \cdot H_2O$ 838
$K_3[(NO)Mn(CN)_5]$ 838
$K_4[(NO)Mo(CN)_5] \cdot H_2O$ 838
K_2NbF_7 138

$KNbO_3$ 608
K_3NbO_4 608
$K_3NbO_8 \cdot {}^1/_2H_2O$ 610
$K_7Nb_5O_{16} \cdot x\,H_2O$ 608
$K_8Nb_6O_{19} \cdot x\,H_2O$ 608
K_2NiF_6 145
KO_2 460
K_2O 458
$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot aq$ 785
$K_2O \cdot 3CrO_3$ 776
$K_2O \cdot 4CrO_3$ 776
$7K_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot x\,H_2O$ 609
$3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq$ 785
$11K_2O \cdot 2P_2O_5 24V_2O_5 \cdot aq$ 787
$3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 \cdot aq$ 780
$3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ 780
$7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot aq$ 780
$2K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot aq$778
$7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3 \cdot aq$ 779
$7K_2O \cdot 5Ta_2O_5 \cdot aq$ 775
$K_2O \cdot 3V_2O_5$ 775
$K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ 735
$K(OsO_3N)$ 735
$K_3PO_4 \cdot 8H_2O$ 272
$K_4P_2O_8$ 280
K_2PbCl_6 360
$KPbJ_3$ 361
$KPdJ_3 \cdot 2H_2O$ 361
K_2PbCl_4 725
$K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ 722
K_2PtCl_4 720
K_2PtCl_6 719
$K_2Pt(OH)_6 \cdot xH_2O$ 721
K_2ReCl_6 677
$K_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$ 727
$KRuO_4$ 733
$K_2RuO_4 \cdot H_2O$ 733
K_2S 188
K_2S_2 189
K_2S_3 190
K_2S_4 191
K_2S_5 191
$K_2SO_3 \cdot (NO)_2$ 250
$K_2S_2O_8$ 201
$K_2S_3O_6$ 205
$K_2S_4O_6$ 206
$K_2S_5O_6 \cdot 1\,{}^1/_2\,H_2O$ 207 сл.
$K_2S_6O_6$ 208
K_3Sb 463, 853
$K[Sb(OH)_6]$ 771
K_2Se 214
K_2SeCl_6 216
KSi 464
K_2SnCl_6 349
K_2TaF_7 139
$KTaO_3$ 608
K_3TaO_8 610
$K_3TaO_8 \cdot {}^1/_2\,H_2O$ 610
$K_7Ta_5O_{16} \cdot xH_2O$ 608
$K_8Ta_6O_{19} \cdot xH_2O$ 608
K_2Te 224
K_2TeCl_6 225
$KThF_5$ 542
K_2TiF_6 534
$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ 412
$K_2[TlCl_5H_2O] \cdot H_2O$ 412
K_2VF_6 145
$K_3V(SCN)_6$ 594
$K_3V(SCN)_6 \cdot 2H_2O$ 595
$KV(SO_4)_2$ 591
$KV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 591
$K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ 654
$K_3W_2Cl_9$ 653
$K_2Zn(CN)_4$ 500

L

La 519 сл.
$LaCl_3$ 522
LaF_3 136
LaJ_3 523
LaN 532
$La_2O_3 \cdot SO_3$ 528
LaOF 527
La_2O_2S 528
La_2S_3 527
La_2S_4 528
$La_2(SO_4)_3$ 528
La_2Se_3 531
La_2Se_4 531
Li 449 сл.
$LiAlH_4$ 383
Li_3As 462
$LiBO_2 \cdot 8H_2O$ 377
$LiBO_3 \cdot 2H_2O$ 380
Li_3Bi 462
Li_2C_2 463
Li_2CO_3 446, 463
Li_2CrO_4 451
LiF 131
$LiFeO_2$ 688
$LiGaH_4$ 398
LiH 455
Li_3N 461
$LiNH_2$ 234
Li_2O 457
Li_2O_2 460
LiOH 461
$LiOH \cdot 1H_2O$ 461
Li_3P 462
Li_3Sb 462
Li_2SiO_3 338

M

Mg 424
Mg_3As_2 431
$Mg(BO_3)_2 \cdot 7H_2O$ 381
$MgBr_2$ 427
$MgCl_2$ 425
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 427
$Mg(ClO_4)_2$ 171
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 171
MgF_2 131
MgJ_2 428
Mg_3N_2 431
MgO 428, 758, 819
$Mg(OH)_2$ 429, 754
Mg_3P_2 431
$MgPt(CN)_4 \cdot 7H_2O$ 722
MgS 429, 811
MgSe 430
Mg_2Si 433
MgTe 430
$MgTiO_4$ 820
Mn 665
$Mn(CH_3COO)_3$ 672
$Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ 672
MnF_2 142
MnF_3 142
Mn_4N 672
$Mn_3[(NO)\,Mn(CN)_5]_2$ 839
MnO 666
MnO_2 667, 760
Mn_2O_3 667
Mn_2O_7 667
$Mn(OH)_2$ 666
MnO(OH) 667
MnS 670
$Mn(SO_4)_2$ 671
$Mn_2(SO_4)_3$ 671
Mo 642, 742
$MoBr_3$ 645
$[MoBr_3Py_3]$ 645
$Mo(CO)_6$ 826
$MoCl_3$ 643
$MoCl_5$ 643
Mo_3Cl_6 643
MoF_6 140
MoO_2 645
MoO_3 646
Mo_4O_{11} 646
$Mo_4O_{10}(OH)_2$ 646
MoS_2 647
$MoSi_2$ 854, 856

N

N_2 231 сл.
$NBr_3 \cdot 6NH_3$ 239
NCl_3 238
N_3Cl 238
ND_3 89
NF_3 111
NH_3 233 сл.
N_2H_4 236
$N_2H_4 \cdot H_2O$ 236
$(NH_4)_3AlF_6$ 128
$(NH_4)_3AsO_4$ 295
$(NH_4)_3AsS_4$ 295
$NH_4BO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$ 381
$(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 579
$NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ 380
$(NH_4)_2BeF_4$ 131
$(NH_4)_2CS_3$ 327
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 532
NH_2Cl 238
$NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 425
NH_4ClO_3 167
$(NH_4)_2Cr_2O_{12} \cdot 2H_2O$ 637
$(NH_3)_3CrO_4$ 637
$(NH_4)_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ 630
$NH_4[Cr(SCN)_4 \cdot (C_6H_5NH_2)_2] \cdot 1^1/_2H_2O$ 632
$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ 631
NH_4F 112
$NH_4F \cdot HF$ 112
$(NH_4)_4Fe(CN)_6$ 691
$(NH_4)_3GaF_6$ 129
$NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 403
NH_4HS 186
$(NH_4)_3InF_6$ 129
$(NH_4)_2IrCl_6$ 730
NH_4J 156
$(NH_4)_2[MoOCl_5]$ 647
$(NH_4)_2MoS_4$ 648
NH_2NO_2 244
$NH_4[(NO_7)Fe_4S_3] \cdot H_2O$ 837
$3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot aq$ 781
$3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ 781
$3(NH_4)_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ 786
$5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ 776
$3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot aq$ 784
$5(NH_4)_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 24V_2O_5 \cdot aq$ 787
$3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot aq$ 780
$3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ 780
$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot aq$ 777
NH_2OH 249
$(NH_3OH)_3AsO_4$ 248
$(NH_3OH)_2(COO)_2$ 249
$(NH_3OH)Cl$ 247
$(NH_3OH)_3PO_4$ 248
$(NH_4)_2OsCl_6$ 734
NH_4PF_6 116
$NH_4PO_2F_2$ 117
$NH_2PO_3H_2$ 288
$(NH_2)_2PO_2H$ 289
$(NH_4)_2PbCl_6$ 359
$(NH_4)_2PdCl_4$ 725
$(NH_4)_2PtCl_6$ 719
NH_4ReO_4 680
$(NH_4)_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$ 727
$(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$ 726
$(NH_4)_2RuCl_6$ 732
$(NH_4)_2S_5$ 192
$(NH_4)_2S_2O_8$ 201
$N_2H_6SO_4$ 235
NH_2SO_3H 251
$NH(SO_3K)_2$ 251
NH_2SO_3K 251
$N_2H_2(SO_3K)_2$ 252
$(NH_4)_2SbBr_6$ 299
$(NH_4)_2SeCl_6$ 216
$(NH_4)_2SnCl_6$ 349
$(NH_4)_2TeCl_6$ 225
$(NH_4)_2TiCl_6$ 553
$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ 663
NH_4VO_3 586
$NH_4V(SO_4)_2$ 591
$NH_4V(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 591
$NH_4V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 591
$NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 591
$(NH_4)_2ZnCl_4$ 493
$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 495
$NJ_3 \cdot NH_3$ 239
NO 241
NO_2 243
N_2O 241
N_2O_3 242
N_2O_4 243
N_2O_5 243
$NOBF_4$ 128
NOBr 253
NOCl 252
NO_2Cl 253
$NOClO_4$ 171
NO_2ClO_4 171
$(NO)_2CoBr$ 835
$(NO)_2CoCl$ 835
$(NO)_2CoJ$ 835
NOF 112, 128
NO_2F 113
NO_3F 113
$[(NO)_2FeSC_2H_5]_2$ 837
$(NO)HSO_4$ 210
$NOH(SO_3K)_2$ 250
$NOH(SO_3Na)_2$ 250
$NO_2NHCOOH$ 246
$NO \cdot N(OK)SO_3K$ 250
$NO(SO_3K)_2$ 250
$N(SO_3K)_3$ 251
$N_2(SO_3K)_2$ 252
Na 725, 450 сл.
Na_3AgO_2 479
$NaAlO_2$ 389
$Na_4[Al(OH)_7] \cdot 3H_2O$ 769
$Na_4[Al_4O_3(OH)_{10}]$ 769
$Na_6[Al_6O_4(OH)_{16}]$ 769
Na_3As 463, 853, 854
$NaAsH_2$ 292
Na_2Au 854
$Na[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$ 489
$NaBF_4$ 127
$NaBO_2$ 376
$NaBO_2 \cdot nH_2O$ 375
$NaBO_3 \cdot 4H_2O$ 380
$NaB_5O_8 \cdot 5H_2O$ 380
$Na_2B_4O_7$ 379
$Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$ 377
Na_3BO_3 374
Na_3Bi 463, 854
$NaBiO_3$ 304
$NaBrO \cdot 5H_2O$ 165
Na_2C_2 463
Na_2CO_3 463
$Na_3[(CO)Fe(CN)_5]$ 839
NaCl 750, 823
$NaClO \cdot 5H_2O$ 165
$NaClO_2 \cdot 3H_2O$ 166
$Na_3[Co(NO_2)_6]$ 706
$Na_3[Cr(OH)_6]$ 768
$NaCrS_2$ 638
$Na_5[CuBr(OH)_6] \cdot 7H_2O$ 772
$Na_2[Cu(OH)_4]$ 766
NaF 132
$Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot H_2O$ 692
$Na_3[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 2H_2O$ 692
$Na_2[Fe(OH)_4]$ 767
$Na_4[Fe(OH)_7] \cdot 2H_2O$ 768
$Na_5[Fe(OH)_8] \cdot 5H_2O$ 769
$Na_3[Fe(OH_2)(CN)_5]$ 839
$Na_3Fe(SCN)_6 \cdot 12H_2O$ 692
NaGe 464
NaH 455
$Na_3H_2JO_6$ 172
NaH_2P 260
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 272
$NaH_3P_2O_7 \cdot H_2O$ 273
$Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ 278
$Na_3HP_2O_7 \cdot nH_2O$ 273
NaHS 187
NaHSe 213
$Na_2H_4TeO_6$ 229

$NaJO_4$ 172
$Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$ 668
Na_2MoO_4 451
NaN_3 237, 462
$NaNH_2$ 234
NaNO 254
$Na_2N_2O_2$ 246
$Na_2[(NO)Fe(CN)_5] \cdot 2H_2O$ 839
$Na[(NO)_2FeS] \cdot 4H_2O$ 836
$Na[(NO)_2FeS_2O_3]$ 838
$NaNbO_3$ 608
Na_3NbO_4 608
$Na_7Nb_5O_{16} \cdot xH_2O$ 608
$Na_8Nb_6O_{19} \cdot xH_2O$ 608
Na_2O 457
$Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6MoO_3 \cdot aq$ 786
$3Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq$ 785
$5Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ 778
$5Na_2O \cdot J_2O_7 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ 787
$Na_2O \cdot 4MoO_3 \cdot aq$ 776
$5Na_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ 776
$Na_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ 608
$10Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24V_2O_5 \cdot aq$ 787
$3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ 779
$2Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ 783
$Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot aq$ 774
$2Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot aq$ 774
$3NaO \cdot 5V_2O_5 \cdot aq$ 775
$Na_2O \cdot 4WO_3 \cdot aq$ 782
$5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot aq$ 777
Na_2O_2 460
Na_2OsCl_6 734
Na_3P 463
$(NaPO_3)_x$ 274
$Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$ 273
$Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$ 279
$Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$ 274
$Na_5P_3O_{10}$ 275
$Na_3POS_3 \cdot 11H_2O$ 284
$Na_3PO_2S_2 \cdot 11H_2O$ 284
$Na_3PO_3S \cdot 12H_2O$ 283
$Na_3PS_4 \cdot 8H_2O$ 285
$Na_{15}Pb_4$ 854
Na_2PbO_3 363
Na_4PbO_4 363
$Na_2[Pb(OH)_4]Na_2[PbCl(OH)_3]$ 772
$Na_2[Pb(OH)_6]$ 770
Na_2PdCl_4 725
Na_2PtCl_6 719
$Na_2Pt(OH)_6 \cdot xH_2O$ 721
Na_2ReO_3 679
$Na_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$ 727
Na_2S 187
Na_2S_2 189
Na_2S_3 189
Na_2S_4 190
Na_2S_5 191
$Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ 202
$Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ 203
Na_3Sb 463, 854
$Na[Sb(OH)_6]$ 771
$Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ 300
Na_2Se 214
Na_2Se_2 214
$Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ 219
Na_2SeO_4 220
NaSi 464
Na_2SiO_3 337
$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 337
$Na_{15}Sn_4$ 854
Na_4SnO_4 353
$Na[Sn(OH)_3]$ 767
$Na_2[Sn(OH)_6]$ 770
$Na_2SnS_3 \cdot 8H_2O$ 355
$Na_4SnS_4 \cdot 18H_2O$ 355
$NaTaO_3$ 608
$Na_7Ta_5O_{16} \cdot xH_2O$ 608
$Na_8Ta_6O_{19} \cdot xH_2O$ 608
Na_2Te 224
Na_2Te_2 224
Na_2TeO_3 228
Na_6TeO_6 229
Na_2TiFe_6 534
Na_2WO_4 451
$NaZn_{13}$ 854
$Na[Zn(OH)_3]$ 765
$Na_2[Zn(OH)_4]$ 766
Nb 595 сл.
$NbBr_3$ 602
$NbBr_5$ 602
NbC 612
Nb_2C 612
$NbCl_3$ 598
$NbCl_4$ 598
$NbCl_5$ 599
NbF_5 138
Nb/H 597
NbJ_5 603
Nb/N 611
NbO 607
NbO_2 608
Nb_2O_5 603 сл.
$NbOCl_3$ 601
NbP 612
NbP_2 612
Nb/S 610
$NbSi_2$ 854, 856
Ni 707, 747, 749
$NiBr_2$ 708
$NiBr_2 \cdot 6H_2O$ 708
Ni_3C 712
$Ni(C_6H_5CSS)_2(S_2)Ni \cdot (C_6H_5CSS)_2$ 713
$NiCO_3 \cdot 6H_2O$ 713
$Ni(CO)_4$ 829
$Ni(CO)_2C_{12}H_8N_2$ 832
$NiCl_2$ 707
NiF_2 144
NiJ_2 708
$NiJ_2 \cdot 6H_2O$ 708
Ni_3N 712
Ni_3N_2 712
$Ni(NH_2)_2$ 712
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ 707
NiO 709
$Ni(OH)_2$ 709
NiO(OH) 709, 710
$Ni_3O_2(OH)_4$ 710
NiS 710
NiS_2 712
$Ni(SCN)_2$ 713

O

O_2 177 сл.
O_3 179 сл.
OF_2 104
O_2F_2 103
$ON(SO_3K)_2$ 250
Os 733
$OsCl_4$ 733
OsF_8 145
OsO_2 734
OsO_4 734

P

P 255 сл.
^{32}P 802
PCl_2F 115
PCl_2F_3 116
PF_3 114
PF_5 115
PH_3 258 сл.
P_2H_4 262
PH_4J 261
PJ_3 265
P_2J_4 265
P_3N_5 286
$(PNBr_2)_n$ 288
$(PNCl_2)_n$ 286
P_2O_3 265 сл.
P_2O_5 270
$P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq$ 784
$P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot aq$ 784
$P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot aq$ 781
$P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$ 779

P_4O_6 265 сл.
$POBr_3$ 263
POF_3 116
P_2S_5 282
P_4S_3 280
P_3S_5 281
P_4S_7 282
$PSBr_3$ 264
$PSCl_3$ 262
P_4Se_3 285
Pb 358
^{210}Pb 792
^{212}Pb 793
$Pb(CH_3)_4$ 365
$Pb(C_2H_5)_4$ 366
$Pb(CH_3COO)_4$ 367
$PbCO_3$ 367
$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 367
$PbCl_4$ 359
PbF_2 126
PbF_4 126
$Pb(N_3)_2$ 237
PbO_2 362, 759
Pb_3O_4 361
PbS 364
$Pb(SCN)_2$ 368
$PbSO_4$ 818
$Pb(SO_4)_2$ 364
$PbSiO_3$ 338
Pd 723, 747
$[PdBr_2(NH_3)_2]$ 725
$PdCl_2$ 724
$PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 724
$[PdCl_2(NH_3)_2]$ 725
$[Pd(NH_3)_4]PdBr_4$ 725
$[Pd(NH_3)_4]PdCl_4$ 725
PdO 725
Po 796
PrO_2 527
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 529
Pt 714 сл., 747
$PtCl_2$ 718
$PtCl_3$ 718
$PtCl_4$ 718
$[PtCl_2(NH_3)_2]$ 723
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ 722
$[Pt(NH_3)_4]$ $PtCl_4$ 722
PtO 720
$PtO_2 \cdot xH_2O$ 721
PtS 721
PtS_2 721

R

^{224}Ra 791
RaD(=^{210}Pb) 792
RaE (=^{210}Bi) 794
Rb 450 сл.
RbC_8 309
RbC_{16} 309
Rb_2CO_3 463
RbCl 446
Rb_2CrO_4 635
$Rb_2Cr_2O_7$ 635
RbGe 464
RbH 455
RbN_3 462
RbO_2 460
Rb_2O 459
$2Rb_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ 783
RbOH 461
Rb_2SeCl_6 216
RbSi 464
Rb_2TeCl_6 225
$Rb_3TiBr_6 \cdot {}^8/_7H_2O$ 413
$RbV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 592
Re 676
$ReCl_3$ 676
$ReCl_5$ 676
ReF_6 142
ReO_2 678
ReO_3 678
Re_2O_7 679
$ReOCl_4$ 677
ReO_3Cl 678
ReS_2 680
Re_2S_7 681
Rh 726
$RhCl_3$ 727
$[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$ 726 сл., 728
$[RhCl(NH_3)_5](NO_3)_2$ 728
Rh_2O_3 727
$Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ 727
$Rh_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 727
Ru 730
$RuCl_3$ 731
$RuCl_3 \cdot H_2O$ 732
RuO_2 732
RuO_4 732
$Ru(OH)Cl_3$ 731

S

S 181 сл.
S_2Br_2 194
$(SCN)_2$ 326
SCl_2 193
SCl_4 193
S_2Cl_2 192
SF_4 106
SF_6 106
S_4N_4 210
SO 194
SO_4 196
S_2O_3 195
$SOBr_2$ 199
SO_2BrF 109
$SOCl_2$ 197
SO_2Cl_2 197
$S_2O_5Cl_2$ 199
SOClF 109
SO_2ClF 109
SOF_2 107
SOF_4 107
SO_2F_2 108
SO_3HCl 198
SO_3HF 110
SONH 239
$SO_2(NH_2)_2$ 240
Sb 295, 743
$SbBr_3$ 298
$SbCl_3$ 296
$SbCl_5$ 297
$SbCl_2F_3$ 118
SbF_3 118
SbF_5 118
$_3$ 295
SbJ_3 298
Sb_2O_3 299
Sb_2O_4 300
Sb_2O_5 299
SbOCl 298
$(SbO)_2SO_4$ 300
$Sb_2(SO_4)_3$ 300
$ScBr_3$ 516
$Sc(C_5H_7O_2)_3$ 515
$ScCl_3$ 516
ScF_3 136
$Sc(SCN)_3$ 514
Se 211 сл.
$SeBr_4$ 217
Se_2Br_2 216
$SeCl_4$ 215
Se_2Cl_2 214
SeF_6 110
Se_2N_4 220
SeO_2 217
$SeOCl_2$ 218
$SeSO_3$ 220
Si 328
$SiBr_4$ 331
$Si(CH_3COO)_4$ 336
$Si(CH_3)_2Cl_2$ 334
$SiCl_4$ 329
Si_2Cl_6 330
Si_3Cl_8 330
Si_4Cl_{10} 330
Si_5Cl_{12} 330

Si_6Cl_{14} 330
$Si_{10}Cl_{22}$ 331
$Si_{10}Cl_{20}H_2$ 331
SiF_4 123
$SiHBr_3$ 332
$SiHCl_3$ 332
$SiHF_3$ 124
$Si_2H_2O_3$ 336
SiJ_4 332
Si_2J_6 332
$Si(NCO)_4$ 337
SiO 335
$SiO \cdot nH_2O$ 335
$nSiO_2 \cdot aq$ 752
$SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot aq$ 778
$Si(OC_2H_5)_4$ 337
$Si(OCN)_4$ 337
Si_2OCl_6 334
$Si_3O_2Cl_8$ 334
$Si_4O_3Cl_{10}$ 334
$Si_4O_4Cl_8$ 334
$Si_5O_4Cl_{12}$ 334
$Si_6O_5Cl_{14}$ 334
$Si_7O_6Cl_{16}$ 334
$Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$ 334
SiS_2 336
$SmCl_2$ 524
Sn 347
$SnBr_2$ 349
$SnBr_4$ 350
$Sn(CH_3)_4$ 356
$Sn(C_2H_5)_4$ 357
$Sn(CH_3COO)_4$ 357
$SnCl_2$ 347
$SnCl_4$ 348
SnF_2 125
SnF_4 125
SnJ_2 350
SnJ_4 351
SnO 351
$SnO_2 \cdot nH_2O$ 352
SnS 353
SnS_2 354
$Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 355
Sr 433 сл., 435
$SrBr_2$ 437
$SrCl_2$ 437
$Sr(ClO_4)_2$ 171
$Sr(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 171
SrF_2 131
SrH_2 437
SrJ_2 437
Sr_3N_2 442
SrO 438, 819
$SrO \cdot 9H_2O$ 440
SrO_2 440
$SrO_2 \cdot 8H_2O$ 440
$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 440
SrS 441, 810
SrS/CaS 810
SrSe 441, 813

T

Ta 595 сл.
$TaBr_5$ 602
TaC 612
Ta_2C 612
$TaCl_5$ 601
TaF_5 138
Ta/H 597
TaJ_5 603
Ta/N 611
Ta_2O_5 603 сл.
TaP 612
TaP_2 612
Ta/S 610
$TaSi_2$ 854, 856
Te 221 сл.
$TeBr_4$ 225
$TeCl_4$ 224
TeF_6 111
TeJ_4 226
TeO_2 227
TeO_3 228
$TeO_3 \cdot 6WO_3 \cdot 3(CN_3H_6)_2O \cdot aq$ 782
$TeSO_3$ 230
Th 540 сл.
^{234}Th 788
ThB(=^{212} Pb) 793
ThC(=^{212} Bi) 795
ThX(=^{224} Ra) 791
$ThBr_4$ 555
ThC 576
ThC_2 576
$ThCl_4$ 555
$ThCl_4 \cdot 8H_2O$ 555
Th/H 545
ThJ_4 556
Th_3N_4 571
$Th(NO_3)_4$ 572
$Th(NO_3)_4 \cdot xH_2O$ 572
ThO_2 563
Th_3P_4 574
$ThS_{<1}$ 566
ThS_2 566
Th_3S_4 566
$ThSi_2$ 577, 854, 856
Ti 533 сл.
$TiBr_2$ 546
$TiBr_3$ 549
$TiBr_3 \cdot 6H_2O$ 550
$TiBr_4$ 554
TiC 574
$TiCl_2$ 546
$TiCl_3$ 547
$TiCl_3 \cdot 6H_2O$ 549
$TiCl_4$ 550 сл.
TiF_4 136
Ti/H 545
TiJ_2 546
TiJ_3 549
TiJ_4 556 сл.
TiN 569
TiO 560
TiO_2 561
$TiO_2 \cdot nH_2O$ 561
Ti_2O_3 560
$TiOSO_4$ 567 сл.
$TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ 567
TiP 573
$TiS_{<2}$ 565
TiS_2 564
TiS_3 564
$Ti(SO_4)_2$ 567
$Ti_2(SO_4)_3$ 566
$TiSi_2$ 577
Tl 408 сл.
TlBr 410
$TlBr_3 \cdot 4H_2O$ 412
Tl_2CO_3 416
Tl(HCOO) 416
$Tl_2CH_2(COO)_2$ 417
TlCl 410
$TlCl_3$ 410
$TlCl_3 \cdot 4H_2O$ 410
TlF 130
TlF_3 130
TlJ 410
$TlJ \cdot J_2$ 413
TlJ_3 413
Tl_3N 416
$TlNO_3$ 416
Tl_2O 413
Tl_2O_3 414
$Tl_2O_3 \cdot xH_2O$ 414
TlOH 413
$Tl(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$ 416
TlS 415
Tl_2S 415
$Tl_2S \cdot Tl_2S_3$ 415
Tl_2SO_4 415
TlSe 415
$Tl_2Se \cdot Tl_2Se_3$ 415
Tl_2SeCl_6 216
Tl_2TeCl_6 225
$Tl[TlBr_4]$ 412

$Tl_3[TlBr_6]$ 413
$Tl[TlCl_4]$ 411
$Tl_3[TlCl_6]$ 411

U

U 655
UX_1 (= ^{234}Th) 788 сл.
UBr_4 659
UCl_3 657
UCl_4 657
UCl_5 658
UF_4 141
UF_6 141
UO_2 660
UO_3 660
$UO_4 \cdot 2H_2O$ 662
$UO_2(C_{15}H_{11}O_2)_2$ 663
$UO_2Cl_2 \cdot nH_2O$ 659
$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ 662
US_2 662
$U(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ 662
USi_2 854

V

V 578
VBr_2 581
VBr_3 582
VC 594
$V(CH_3COO)_3$ 591
VCl_2 579
VCl_3 580
$VCl_3 \cdot 6H_2O$ 581
VCl_4 581
VF_3 137, 144
VF_4 137
VF_5 138
V/H 597
VJ_2 582
VJ_3 583
VN 593
V_3N 593
VO 584
VO_2 584
V_2O_3 584
V_2O_5 584
V_6O_{13} 584
$VOCl_2$ 583
$VOCl_3$ 583
$VOSO_4$ 592
$VOSO_4 \cdot 3H_2O$ 592
$VP_{<1}$ 593
VP 593
VP_2 593
V_3P 593
VS 586
$VS_{1,02}$ 587
VS_4 587
V_2S_3 587
$VSO_4 \cdot 6H_2O$ 588 сл.
$V_2(SO_4)_3$ 591
$V_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 591
VSe 587
VSe_2 587
V_2Se_3 587
VSi_2 854

W

W 648, 741, 743
$W(CO)_6$ 826
WCl_5 649
WCl_6 649
WF_6 141
WO_2 651
WO_3 651
$4WO_3 \cdot H_2O \cdot aq$ 782
$W_{18}O_{49}$ 651
$W(OC_6H_5)_6$ 653
$WOCl_4$ 652
WS_2 652
WSi_2 854, 856

Y

YF_3 136
YJ_3 516
$YbSO_4$ 529

Z

Zn 491, 802
$ZnAs_2$ 497
Zn_3As_2 497
$Zn_2B_2O_6$ 823
$ZnBr_2$ 493
$Zn(C_2H_5)_2$ 499
$Zn(CH_3COO)_2$ 498
$Zn(CN)_2$ 498
$ZnCO_3$ 499
$ZnCl_2$ 492, 750
ZnF_2 134
$ZnHg(SCN)_4$ 513
ZnJ_2 493
Zn_3N_2 496
$Zn(NH_2)_2$ 496
$[Zn(NH_3)_4]MoO_3$ 647
ZnO 758, 819
$5ZnO \cdot 12WO_3 \cdot aq$ 777
$Zn(OH)_2$ 493
Zn(OH)Cl 492
ZnP_2 496
Zn_3P_2 496
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 497
ZnS 494, 813
ZnS—CdS 815
ZnS—ZnSe 816
ZnS_2O_4 203
$Zn(SO_2 \cdot CH_2OH)_2$ 494
ZnSe 495, 816
ZnSe/ZnS 816
$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ 500
Zn_2SiO_4 821
Zr 539
$ZrBr_4$ 555
ZrC 576
$ZrCl_4$ 555
ZrF_4 137
Zr/H 545
$Zr(HPO_4)_2$ 574
ZrJ_4 556 сл.
ZrN 571
ZrO_2 563
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 558 сл.
$ZrO(H_2PO_4)_2$ 574
ZrP 574
ZrP_2 574
ZrP_2O_7 574
$ZrS_{<1}$ 566
ZrS_2 566
ZrS_3 566
$ZrSO_4$ 569
$ZrSO_4 \cdot 4H_2O$ 568
$ZrSi_2$ 577, 854

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Азиды
- бария 442
- калия 451, 462
- меди(II) 471
- натрия 237, 451, 462
- рубидия 451, 462
- свинца 237
- серебра 482
- стронция 442
- хлоразид 238
- цезия 451, 462
- щелочных металлов 462

Азот 231 сл., см. также Нитриды
- двуокись 243
- закись 241
- иодистый 239
- окись 241
- оксифторид 113
- селенистый 221
- сернистый 211
- трехбромистый (трибромид) 239
- трехфтористый (трифторид) 111
- триоксифторид 113
- фтористый 112
- хлористый 238

Азотистоводородная кислота 236, 237
Азотистый ангидрид 242
Азотная кислота 243
Азотноватистая кислота 244
Азотный ангидрид 243
Аквопентамминкобальта (III) оксалат 702
Алюминаты
- гексафтороалюминат аммония 128
- кобальта 699
- монокалийоксогидроксоалюминат 770
- мононатрийоксогидроксоалюминат 769
- натрия 389
- тетранатрийгептагидроксоалюминат 769
- щелочных металлов 769

Алюминий 383 сл., см. также Алюминаты
- арсенид 392
- ацетилацетонат 394
- гидроокись 388, 389
- иодат-нитрат 394
- карбид 392
- -литий-гидрид 381
- монофторид 383
- нитрат-иодат 394
- нитрид 391
- однофтористый 383
- окись
  - — активная 757
  - — гидратированная, гель 754
- ортофосфат 392
- селенистый (селенид) 390
- сернистый (сульфид) 88, 389
- сульфит 390
  - — нейтральный 390
  - — основной 390
- теллуристый (теллурид) 391
- трехбромистый (трибромид) 385
- трехиодистый (трииодид) 386
- треххлористый (трихлорид) 384
- триарсентрихлорид 387
- фосфид 392
- фосфорхлорид 387
- хлорид—тионилхлорид 387
- хлористый—сульфурил хлористый 387
- хлористый—фосфор пятихлористый 387
- этилат 393

Амальгамы 858
Амидосульфоновая кислота 251
Аммиак 233
- жидкий, применение для экстрагирования 233
- растворы 234
- тяжелый 90

Аммониевый криолит 129
Аммоний
- арсенат 295
- 1-арсенат-12-вольфрамат 781
- 2-арсенат-24-вольфрамат 781
- 48-ванадато-2-фосфат 787
- ванадиевые квасцы 591
- -ванадия (III) сульфат 591
- 24-ванадато-2-фосфат 787
- 12-вольфрамат-1-арсенат 781
- 24-вольфрамато-2-арсенат 781
- 12-вольфрамато-1-фосфат 780
- 18-вольфрамато-2-фосфат 780
- 24-вольфрамато-1-фосфат 780
- -галлиевые квасцы 403
- -галлия(III) сульфат 403
- -галлия(III) сульфид 403
- гексабромоантимонат 299
- гексабромостибиат 299
- гексавольфрамат 777
- гексафтороалюминат 128
- гексафторогаллат 129
- гексафтороиндат 129
- гексафторофосфат 116
- гексахлороиридиат(IV) 730
- гексахлоросмиат(IV) 734
- гексахлороплатинат(IV) 719
- гексахлороплюмбат 359
- гексахлородиат(III) 727
- гексахлорорутениат(IV) 732
- гексахлороселеновокислый 216
- гексахлоростаннат 349
- гексахлоротеллурат 225
- гексахлоротитанат(IV) 553
- гексацианоферрат(II) 691
- гептанитрозилтетраферрум-трисульфид 837
- гидразиндисульфонат 252
- гидрата окиси растворы 234
- гидросульфид 186
- гидрофторид 112
- диаммонийпентасульфид 192
- диоксодифторофосфат 117
- диоксортути(II) гидроокись 509
- железистосинеродистый 691
- изополивольфрамат 777
- иодистый (иодит) 156
- -иридия(IV) хлорид 730
- метаванадат 586
- 12-молибдато-1-фосфат 784
- 24-молибдато-2-фосфат 784
- 12-молибдато-2-хромит 786
- оксопентахлоромолибдат(V) 647
- -палладия хлорюр 725
- пентаборат 381
- пентапероксодихромат 637
- пентасульфид 192
- перборат 380
- пероксидисульфат 201
- перрениат 680
- персульфат 201
- платинохлористоводородный 719
- роданилат 632
- -рутения хлорид 732
- -свинца(IV) хлорид 360
- сульфарсенат 295
- тетраборат 379
- тетрароданодиамминхромат(III) 631
- тетрароданодианилинхромат (III) 632
- тетратиомолибдат 648

Аммоний
тетрафтороберриллат 131
тетрахлоропалладиат(II) 725
тетрахлороцинкат 493
тиоарсенат 295
трехфтористый (трифторид) 128
тритиокарбонат 327
трифтороберриллат 131
-уранилкарбонат 663
2-фосфат-24-ванадат 787
2-фосфат-48-ванадат 787
1-фосфат-12-вольфрамат 780
1-фосфат-24-вольфрамат 780
2-фосфат-18-вольфрамат 780
1-фосфат-12-молибдат 784
2-фосфат-24-молибдат 784
фосфоргексафторид 116
фтористый (фторид) 112
хлорат 167
2-хромит-12-молибдат 786
-церия(IV) нитрат 532
-цинка сульфат 495
Антимониды
галлия 404
индия 408
калия 463
лития 462
натрия 463
щелочных металлов 462
Антимонилсульфат 300
Антимонил хлористый 298
1-Арсенат-12-вольфраматы 781
2-Арсенат-18-вольфраматы 781
2-Арсенат-24-вольфраматы 781
1-Арсенат-12-молибдаты 785
2-Арсенат 6-молибдаты 786
2-Арсенат-18-молибдаты 785
2-Арсенат-24-молибдаты 785
Арсениды
алюминия 392
галлия 404
индия 408
кадмия 505
калия 463
лития 462
магния 431
натрия 463
ртути 510
цинка 497
щелочных металлов 462
Арсин 291
Ацетилентетрабромид 74

Б

Байерит А 388
Барий 433, 436
азид 442
амальгама 860
бромат 168
24-ванадато-2-фосфат 787
48-ванадато-2-фосфат 787
галогенид 437
гексагидроксокупрат(II) 766
гидрид 437
гипофосфит 278
дигидрогипофосфат 280
дисиликат 338
дитионат 204
дитиофосфат 284
-калия платиноцианюр 722
карбонат 439
манганат(VII) 668
мезоперрениат 681
12-молибдато-1-фосфат 784
24-молибдато-2-фосфат 784
нитрид 442
окись 439
оксогидроксостаннат(II) 772
перекись 440
периодат 173
перманганат 668
перрениат 680
перхлорат 171
рениат(VI) 680
селенид 431
силикат 338
силицид 445
соли, очистка 439
сульфат—калия перманганат, смешанные кристаллы 669
сульфид 431
теллурид 442
тетраоксоманганат(VII) 668
тетрацианоплатинат 722
тиокарбонат 327
тритиокарбонат 327
2-фосфат-24-ванадат 787
2-фосфат-48-ванадат 787
1-фосфат-12-молибдат 784
2-фосфат-24-молибдат 784
фтористый (фторид) 131
хлорат 168
Бёмит 388, 389
Бериллий 418, 517
ацетат, основной 424
бериллат калия 421
—натрия 421
бромистый (бромид) 420
гидроокись 421
иодистый (иодид) 420
карбиды 423
карбонат 421
-лития борат 381
нитрид 423
окись 421
селенид 423
сернистый (сульфид) 422
теллурид 423
тетрафтороберриллат аммония 131
трифтороберриллат аммония 131
фтористый (фторид) 130
хлористый (хлорид) 419
Бертолле гремучее серебро 482
Бирюзовая зелень 500
Бор 369, см. также Бораты
азотистый 373
аморфный 369
арсенат 381
борофторат калия 128
— натрия 127
борофторид калия 128
— натрия 127
гидриды 382
кристаллический 370
нитрид 373
пентаборат аммония 380
тетрафтороборная кислота 127
трехбромистый (трибромид) 371
трехокись 372
— кристаллическая 372
— стекловидная 372
трехсернистый (трисульфид) 373
трехфтористый (трехфторид) 126
треххлористый (трихлорид) 370
фосфат 381
Боралкилы 382
Бораны 382
1-Борат-12-вольфраматы 777
2-Борат-24-вольфраматы 777
Бораты
аммония пентаборат 381
— перборат 380
— тетраборат 379
бериллия-лития 381
висмута 304
лития-бериллия 381
калия тетрафтороборат 128
кальция моноборат 377
лития моноборат 377
— перборат 380
натрия, метаборат 375
— ортоборат 374
— пентаборат 380
— перборат 380
— тетраборат 377
— тетрафтороборат 127
Бориды 857
Борная кислота 374
метиловый эфир 382
Борный ангидрид 372
Борофтористоводородная кислота 127
Бром 148
бромогидроксокупрат(II) натрия 772
бромтетрафторид калия 133
гексабромоантимонат аммония 299
гексабромостибиат аммония 299
гексабромоталлат(III) таллия 413
гексабромоталлат рубидия 413
гидрат 149
двуокись 164
дибромоноокись 164
диселендибромид 216
дисульфурдибромид 194
закись 164
карбонилбромфторид 122
окислы 164
пятифтористый (пентафторид) 101
радиоактивный 798
тетрабромоталлат(III) таллия 412
трехфтористый (трифторид) 100
трибромоносилан 332
трибромотрипиридинмолибден 645
Бромдиоксид 164
Бромистый водород 152
водные растворы 153
тяжелый 87
Бромноватая кислота 168
Бромфторфосген 123

Бронза оловянная 354
Бура 377, 378
безводная 379
ювелирная 378

В

Ваккенродера жидкость 209
24-Ванадато-2-фосфаты 787
48-Ванадато-2-фосфаты 787
Ванадиевый ангидрид 584
Ванадий 578
аммониевые квасцы 592
(III)-аммония сульфат 591
(II) бромид 581
гексароданованадат (III) калия 594
двубромистый (дибромид) 581
двуиодистый 582
двухлористый 579
дисульфатованадиевая(III) кислота 591
изополисоединения 774
(II) иодид 582
(III) иодид 583
калиевые квасцы 592
(III)-калия сульфат 591
карбиды 594
метаванадат аммония 586
нитриды 593
окислы, низшие 584
(V) окись 584
(IV) оксисульфат 592
окситрихлорид 583
оксихлорид 583
пятифтористый (пентафторид) 138
рубидиевые квасцы 592
(III)-рубидия сульфат 592
селениды 587
сернокислый, закисный 588
(II) сульфат 588
сульфиды 586
тетрафторид 137
тетрахлорид 581
трехбромистый (трибромид) 582
трехиодистый 583
трехфтористый (трифторид) 580
треххлористый (трихлорид) 580
фосфиды 593
(II) хлорид 579
цезиевые квасцы 592
(III)-цезия сульфат 592
четырехфтористый 137
четыреххлористый 581
Ванадила сульфат 592
Вермильон 508
Висмут 301
амальгама 861
борат 304
бромокись 302
двухлористый (дихлорид) 302
дивисмуттетраоксид 305
изотоп RaE, 794
изотоп ThC 795
иодокись 303
окись 755
оксибромид 302
оксииодид 303
оксинитрит 303
оксихлорид 302
пятифтористый (пентафторид) 119
трехбромистый (трибромид) 302
трехиодистый (трииодид) 303
трехфтористый (трифторид) 119
треххлористый (трихлорид) 301
фосфат 303
хлорокись 302
четырехокись 305
Вода 80
для измерения электропроводности 80
наивысшей чистоты 80 сл.
очистка 805
с водородным показателем 7 81
тяжелая 82
Водород 79, см. также Гидриды
тяжелый 84
Вольфрам 648
высокодисперсный 741, 743
гексавольфрамат аммония 777
гексафенолят 653
гексафторид 141
двуокись 651
двусернистый 652
додекавольфраматы 782
додекавольфрамовая кислота 782
изополисоединения 777
карбонил 826
метавольфраматы 782
окись, гамма 651
окситетрахлорид 652
октоциановольфрамат(IV) калия 654
пятихлористый 649
силицид 856
(IV) сульфид 652
(VI) трехокись 651
(V) хлорид 649
(VI) хлорид 649
шестифтористый 141
шестихлористый 649
эннеахлородивольфрамат(III) калия 653
12-Вольфрамато-1-арсенаты 781
18-Вольфрамато-2-арсенаты 781
24-Вольфрамато-2-арсенаты 781
12-Вольфрамато-1-бораты 777
24-Вольфрамато-2-бораты 777
12-Вольфрамато-1-борная кислота 777
24-Вольфрамато-2-борная кислота 777
12-Вольфрамато-1-кремниевая кислота 778
10-Вольфрамато-1-силикаты 779
12-Вольфрамато-1-силикаты 778
6-Вольфрамато-1-теллураты 781
12-Вольфрамато-1-фосфаты 779
18-Вольфрамато-2-фосфаты 780
22-Вольфрамато-2-фосфаты 780
24-Вольфрамато-2-фосфаты 779
12-Вольфрамато-1-фосфорная кислота 779
18-Вольфрамато-2-фосфорная кислота 781
24-Вольфрамато-2-фосфорная кислота 779
Вольфрамовая кислота, желтая 652
Вольфрамовая синь 651
Вольфрамовый ангидрид 651

Г

Гадолиний иодистый 516
Галлий 395
азотистый 403
-аммониевые квасцы 403
(III-аммония сульфат 403
(III)-аммония сульфид 403
антимонид 404
арсенид 404
выделение из руды 340
гексафторогаллат 129
гидроокись 400
двубромистый (дибромид) 400
двухлористый (дихлорид) 400
-литий-гидрид 398
метагидроокись 401
мышьяковистый 404
нитрид 403
одноокись 401
(III) перхлорат 396
селениды 403
(I) сернистый (сульфид) 403
(II) сернистый (сульфид) 402
(III) сернистый (сульфид) 402
сурьмянистый 404
теллуриды 403
тетраметилдигаллан 397
трехбромистый (трибромид) 399
трехиодистый (трииодид) 400
трехокись 401
трехокись, бета 401
трехфтористый (трифторид) 129
треххлористый (трихлорид) 399
триметилгаллий 397
фосфористый (фосфид) 404
Галогены радиоактивные 798
Гафний 539
(IV) бромид 555
гидрат перекиси 562
двуокись 563
карбид 576
нитрид 571
окислы, низшие 560
(IV) окись 563
оксихлорид 559
отделение от циркония 542
фосфат 574
(IV) хлорид 555
хлорокись 559
четырехбромистый 555
четыреххлористый 555
Гексааквохрома(III) ацетат 629
— хлорид 620
Гексагидроксоплатинаты(IV) 721
Гексамминокобальта(II) нитрат 699
— хлорид 694
Гексамминокобальта(III) хлорид 702
Гексамминникеля(II) хлорид 707
Гексамминхрома (III) нитрат 621
— хлорид 621
Гексакарбамидохрома(III) хлорид 625
Гексафторокремниевая кислота 124
Гексахлороиридиевая(IV) кислота 729

Гексахлороловянная кислота 349
Гексахлоропалладиевая(IV) кислота 725
Гексахлороплатиновая(IV) кислота 719
Гексахлоросвинцовая(IV) кислота 359
Гексахлороселеновая кислота, соли 216
Гексахлоросурьмяная кислота 298
Гексахлоротеллуровая кислота, соли 225
Гексацианожелезная(II) кислота 691
Гексацианокобальтовая(III) кислота 707
Германиды калия 464
натрия 464
рубидия 464
цезия 464
щелочных металлов 464
Германий 338, см. также Германиды
гидриды 342
двуиодистый (дииодид) 344
двуокись 339, 342
двусернистый (дисульфид) 345
двухлористый (дихлорид) 342
-калия фторид 345
металлический 341
метилгерманийтрииодид 344
метилтрииодидгерман 344
моносульфид 345
тетраацетат 346
четырехбромистый (тетрабромид) 343
четырехиодистый (тетраиодид) 344
четырехфтористый (тетрафторид) 125
четыреххлористый (тетрахлорид) 342
Германы 342
Гетерополикислоты 773, 774
Гетерополисоли 774
Гидразин 236
гидрат 236
сульфат 235
Гидразиндисульфонат калия 252
— аммония 252
Гидраргиллит 388
Гидрат окиси аммония, растворы 234
Гидриды
алюминия-лития 383
бария 437
бора 382
галлия-лития 398
германия 342
калия 455
кальция 437
лития 462
— -алюминия 383
— -галлия 398
меди 466
мышьяка 292
натрия 455
ниобия 597
рубидия 455
стронция 437
тантала 597
титана 545
тория 545
цезия 455
циркония 545
щелочных металлов 455
Гидроксиламин 249
Гидроксиламмоний
арсенат 248
оксалат 249
соли 248
фосфат 248
хлористый 247
Гидроксосоли 763 сл.
Глицинхром(III) 634
Гольмий иодистый 516
Гопкалит 760
Горная зелень 471
Горная синь 472
Графит 306 сл.
бисульфат 311
гидроокись-окись 310
нитрат 312
окись 310
персульфат 312
перхлорат 312
получение пленки 307
— сажи 307
соединения 309 сл.
соли 311
фтористый (фторид) 311
Графитовая кислота 310
Гриньяра раствор 827
Грэма соль 274
Гуанидиний 6-вольфрамато-1-теллурат 782

Д

Дейтерий 82, 83
бромистый 86
иодистый 87
окись 82
сернистый 88
соединения 82 сл.
фтористый 85
хлористый 85
Дейтероаммиак 89
Дейтероортофосфорная кислота 271
Дейтеросерная кислота 89
Декааммин-μ-пероксокобальта(III)-кобальта(IV) сульфат 705
Диаквотетрамминокобальта(III) сульфат 704
Диамидофосфорная кислота 289
Диамминпалладия(II) соли 725
Диамминртуть хлористая 509
Диаммонийпентасульфид 192
Диантимонийтетраоксид 300
Диаргентумфторид 133
Диарсенпентасульфид 295
Дибромминооксид 164
Дивисмуттетраоксид 305
Дигаллан 397, 398
Дигидрооксогексаацетататотрихрома (III) ацетат 630
— хлорид 630
Дикалийпентасульфид 191
Дикалийтетрасульфид 191
Дикалийтрисульфид 190
Дикобальткарбид 701
Диметилдихлоросилан 334
Диметилртуть 510
Динадсерная кислота 200
Динатрийдигидрогипофосфат 278
Динатрийпентасульфид 191
Динатрийтрисульфид 189
Диникель(IV)-μ-дисульфотетрадитиобензоат 713
Динитрозокобальта бромид 835
иодид 835
галогениды 835
хлорид 835
Динитрозилферрумэтилсульфид 837
Диоксифторид 103
Диоксоаллен 315
Диоксодисилоксан 336
Дипероксотриамминхром(IV) 637
Дипиридиниода(I) перхлорат 174
Дипиридинхромтетракарбонил 831
Диродан 326
транс-Дироданодиэтилендиаминхрома(III) роданид 624
Диселендибромид 216
Диселендихлорид 214
Дисероводород 184
Диспрозий иодистый 516
Дисульфатованадиевая(III) кислота 591
Дисульфатоталлиевая(III) кислота 415
Дисульфурдибромид 194
Дисульфурдихлорид 192
Дисульфуртриоксид 195
Дитионовая кислота 203
Дитиоугольной кислоты ангидрид 316
Диферрумэннеакарбонил 828
Дифосфин 262
Дифосфорпентасульфид 282
Дифосфорпентоксид 270
Дифосфортетраиодид 265
Дифосфортриоксид 265
Дихлоргексоксид 162
Дихлоргептоксид 163
Дихлормонофторфосфин 116
Дихлороаквотриамминхрома(III) хлорид 624
транс-Дихлородиэтилендиаминхрома(III) хлорид 624
цис-Дихлородиэтилендиаминхрома (III) хлорид 623
Дихлороксид 160
Дихлортетрамминокобальта(III) хлорид 704
Дицианид 321
Диэтилендиаминодиферрумпентакарбонил 830
Диэтилкадмий 505
Додекавольфраматы 782
Додекавольфрамовая кислота 782

Е

Европий
выделение из смеси редкоземельных металлов 530
двуфтористый 525
двухлористый 525
(II) карбонат 532

селенид 532
(II) сульфат 529
сульфид 532
теллурид 532
(II) фторид 525
(II) халькогениды 532
(II) хлорид 525

Ж

Железистосинеродистая кислота 691
Железисто(II) цианистоводородная кислота 691
Железо 682, см. также Ферраты
(III) ацетат, основной 691
(II) бромид 683
(III) бромное (бромид) 687
высокодисперсное 742
гексацианожелезная(II) кислота 691
гептанитрозотетраферрумтрисульфид аммония 837
гидрат закиси 686
(II) гидроокись 686
двубромистое 683
двуиодистое 684
двуфтористое (дифторид) 143
двухлористое 683
динитрозилферрумсульфид натрия 836
динитрозодикарбонил 835
динитрозоферрумтиосульфат калия 838
— натрия 838
динитрозоферрумэтилсульфид 837
диферрумэннеакарбонил 828
диэтилендиаминодиферрумпентакарбонил 830
железороданистый аммоний 691
— натрий 692
закись 685
закись-окись 686
(II) иодид 684
(III)-калия сульфид 690
карбид 688
карбонил 742, 828 сл.
— гидрид 833
карбонилпентацианоферрат натрия 839
карбонилферрумпентацианид натрия 839
(III)-натрия роданид 692
«нитевидное» 472
нитриды 688
нитрозоферрумпентацианид натрия 839
окисел (II, III) 686
(II) окись 685
(III) окись, -γ, активная 757
(III) окись, гидратированная 686
— — пирофорная 753
(III) оксихлорид 687
пентакарбонил 827
пиридинферрумкарбонил 831
(II) сернистое (сульфид) 687
(III) сульфат, основной 690
тетракарбонил 828
— галогениды 832
тиоферрит калия 690
трехфтористое (трифторид) 143
трипиридинферрумтетракарбонил 831
триферри(III)-гексаацетатодигидрооксомоноацетат 691
феррит лития 688
феррумтетракарбонил ртути 834
(III) фторид 143
(II) хлорид 683
(III) хлорид 683
хлорное 683
«шаровидное» 742
Железоцианистоводородная кислота 691

З

Золото 484, 485
активное 745
аурат калия 488
(I) ацетилид 489
(III) гидроокись 488
дисульфатоаурат натрия 489
дитиосульфонатоаурат(I) натрия 489
коллоидное 485, 486
(III) окись 487
(I) сульфид 488
(II) сульфид 489
(III) сульфид 489
сусальное 354
тетрахлораурат калия 487
тетрахлорозолотая кислота 487
(I) хлористое (хлорид) 486
(III) хлорное (хлорид) 487
(I) цианид 490
цианоаурат(I) калия 490
Золотохлористоводородная кислота 487

И

Изополиванадаты 774
Изополивольфраматы 777
Изополикислоты 773
Изополимолибдаты 776
Изополитанталаты 775
Изополихроматы 776
Индий 404
азотистый 408
антимонид 408
арсенид 408
(I) бромид 406
(II) бромид 406
(III) бромид 405
выделение из свинца 404
гексафтороиндат аммония 129
гидроокись 406
двубромистый 406
двуиодистый 406
двухлористый 406
закись 407
(I) иодид 406
(II) иодид 406
(III) иодид 406
мышьяковистый 408
нитрид 408
однобромистый 406
одноиодистый 406
однохлористый 406
(I) окись 407
(III) окись 407
селениды 408
сульфиды 407
сурьмянистый 408
теллуриды 408
трехбромистый 405
трехиодистый 406
трехфтористый (трифторид) 129
фосфористый (фосфид) 408
(I) хлорид 406
(II) хлорид 406
(III) хлорид 405
Интерметаллические соединения 841 сл.
Иод 149
гептафторид 102
дииодоиодид таллия(I) 413
дипиридиниода(I) перхлорат 174
(III) иодат 175
метилтрииодгерман 344
монобромид 157
монохлорид 156
(III) оксиодат 175
оксисульфат 175
(III) перхлорат 174
пиридиниода(I) нитрат 174
— перхлорат 174
пятиокись 164
пятифтористый (пентафторид) 101
радиоактивный 798
семифтористый 102
(III) сульфат 174
тетраиодомеркурат(II) серебра 507
тетрахлороиодная кислота 160
треххлористый (трихлорид) 157
трииодомеркурат(II) калия 507
— меди 507
Иодистый водород 154
водные растворы 154
— — регенерирование 156
— тяжелый 88
Иодная кислота 172
Иодноватая кислота 169
Иодноватый ангидрид 164
Иодфторфосген 123
Иридий 728
(IV)-аммония хлорид 730
гексафторид 145
гексахлороиридиат(III) калия 730
гексахлороиридиат(IV) аммония 730
— калия 729
гексахлориридиевая(IV) кислота 729
(IV) гидроокись 728
двуокись 728
(III)-калия хлорид 730
(III) окись 729
(IV) окись 728
трехокись 729
треххлористый 729
(III) хлорид 729
шестифтористый 145

Иттербий иодистый 516
очистка 530
(II) сульфат 529
Иттрий иодистый (иодид) 516
трехфтористый (трифторид) 136

К

Кадмиевая желтая 503
Кадмий 500
амальгама 861
амид 503
арсениды 505
ацетат 506
бромистый (бромид) 502
галогениды 491
гидроксихлорид 501
гидроокись 502
диэтилкадмий 505
иодистый (иодид) 502
-калия хлорид 501
— цианид 506
карбонат 505
нитрид 504
перхлорат 171
роданид 506
селенид 503, 817
сульфид 503
тетрацианокадмат калия 506
фосфиды 504
фтористый (фторид) 135
хлористый (хлорид) 501
цианид 506
Калий 455
азид 451, 462
азодисульфонат 252
амидосульфонат 251
антимонид 463
1-арсенат-12-шолибдат 785
2-арсенат-24-молибдат 785
арсенид 463
аурат 488
-бария платиноцианюр 722
бериллат 421
бихромат 637
борофторат 128
борофторид 128
бромтетрафторид 133
24-ванадато-2-фосфат 787
48-ванадато-2-фосфат 787
ванадиевые квасцы 592
-ванадия(III) сульфат 591
висмутат 304
висмутид 463
10-вольфрамато-1-силикат 779
12-вольфрамато-1-силикат 778
12-вольфрамато-1-фосфат 780
24-вольфрамато-2-фосфат 780
гексагидроксоантимонат(V) 771
гексаниобаты 608
гексароданованадат(III) 594
гексароданохромат(III) 630
гексатанталаты 608
гексатионат 208
гексафторманганат(IV) 142
гексафторникелат 145
гексахлороиридиат(III) 730
гексахлороиридиат(IV) 729
гексахлорманганат(IV) 670
гексахлормолибдат(III) 645
гексахлороплатинат(IV) 719
гексахлороплюмбат 360
гексахлородиат(III) 727
гексахлороселеновокислый 216
гексахлоростаннат 349
гексахлороталлат 412
гексахлоротеллуровокислый 225
гексахлоротеллуровый 225
гексацианокобальтат 706
гексацианоманганат(I) 674
гексацианохромат(III) 630
гептафториобат 138
гептафоротанталат 139
германид 464
-германия фторид 345
гидразиндисульфонат 252
гидрид 455
гидродипероксомолибдат 647
гидроксиламиндисульфонат 250
гидрофторид 132
гипобромит 166
дибромид 159
дикалийпентасульфид 191
дикалийтетрасульфид 191
дикалийтрисульфид 190
динитрозилникельтиосульфат 838
динитрозилферрумтиосульфат 838
динитрозосульфит 250
диоксалатодигидроксоманганат (IV) 673
дисульфид 189
дихлориодид 159
-железа(III) сульфид 690
изованадат 775
изополитанталат 775
имидосульфонат 251
иодистый (иодид) 156
иодохромат 637
-иридия(III) хлорид 730
-кадмия хлорид 501
— цианид 506
карбонат 463
-кобальта(III) гексацианид 707
манганат(VI) 668
-марганца гексафторид 142
— (III) хлорид 669
— (II) цианид 674
— (III) цианид 675
метаниобат 608
метатанталат 608
12-молибдато-1-арсенат 785
24-молибдато-2-арсенат 785
18-молибдато-2-фосфат 785
монокалийпарсид 292
монокалийоксогидроксоалюминат 770
ниобат 608
-ниобия гептафторид 138
нитрилсульфонат 251
нитрозилгидроксиламинсульфонат 250
нитрозилманганпентацианид 838
нитрозилмолибденпентацианид 838
нитрозилпентацианоманганат 838
нитрозилпентацианомолибдат 838
нитрозодисульфонат 250
нитрозосернистокислый 250
окись 458
октоциановольфрамат(IV) 654
октоцианомолибдат(IV) 648
ортониобат 608
осмиамат 735
осмиат(IV) 735
-палладия хлорюр 725
пентаванадат 775
пентанитромоноаквомеркурат (II) 513
пентасульфид 191
пентатанталат 776
пентахлоромоноаквоталлат(III) 412
периодат 173
перманганат—бария сульфат, смешанные кристаллы 669
пероксидисульфат 201
пероксидифосфат 280
пероксониобат 610
пероксотанталат 610
пероксотитанилсульфат 562
перрутениат 733
персульфат 201
платинохлористоводородный 719
плюмбихлорид 361
плюмбоиодид 361
-рения(IV) хлорид 677
рутениат 733
-свинца(II) иодид 361
— (IV) хлорид 361
селенистый (селенид) 214
сернистый 188
1-силикат-10-вольфрамат 779
1-силикат-12-вольфрамат 778
силицид 464
соединения с графитом 309
сплав с натрием 309
сульфид 188
танталат 608
-тантала гептафторид 139
теллурид 224
тетраоксоманганат(VI) 668
тетрапероксохромат(V) 637
тетрароданомеркурат(II) 512
тетрасульфид 191
тетратионат 206
тетрафторборат 128
тетрахлориодид 159
тетрахлороаурат 487
тетрахлоропалладиат(II) 725
тетрахлороплатинат(II) 720
тетрахромат 776
тетрацианокадмат 506
тетрацианомеркурат(II) 512
тетрацианоплатинат(II) 772
тетрацианоцинкат 500
тиоферрит 690
трииодид 158.
трииодомеркурат(II) 507
трикалийфосфат 272
триоксалатоманганат(III) 672
триоксалатохромат(III) 630
трисульфид 190

Калий
тритионат 205
трихромат 776
удаление примеси из лития 450
феррат (VI) 689
2-фосфат-24-ванадат 787
2-фосфат-48-ванадат 787
1-фосфат-12-вольфрамат 780
2-фосфат-24-вольфрамат 780
2-фосфат-18-молибдат 785
фосфат, третичный 272
фтористый (фторид) 132
— кислый 132
фторохромат 636
хлористый—кадмий хлористый 501
хлорохромат 636
-хрома оксалат 630
цианоаурат(I) 490
эннеахлородивольфрамат(III) 653
Кальций 433
амальгама 859
вольфрамат 822
галогенид 437
гидрид 437
гидроокись 439
карбид 443
моноборат 377
нитрид 442
окись 437
ортоплюмбат 363
перекись 440
перхлорат 171
селенид 431
силициды 445
соли, очистка 437
сульфид 441
теллурид 442
фосфид 443
фтористый (фторид) 131
цианамид 444
Камерные кристаллы 210
Карбиды
алюминия 392
бериллия 423
ванадия 594
галлия 576
дипиридинхромтетракарбонил 831
железа 688
кальция 443
кобальта 701
лития 463
натрия 463
никеля 712
ниобия 612, 613
тантала 612
титана 575
тория 576
циркония 576
Карбонатотетрамминокобальта(III) сульфат 703
Карбонилбромфторид 122
Карбонилдифторид 122
Карбонилселенид 319
Карбонилсульфид 318
Карбонилфторид 123
Карбонилхлорид 122
Карбонилы 826 сл.
вольфрама 826
дипиридинхромтетракарбонил 831
диферрумэннеакарбонил 828
диэтилендиаминдиферрумпентакарбонил 830
железа 742, 828 сл.
— гидрид 833
— динитрозодикарбонил 835
— пентакарбонил 827
— тетракарбонил 828
— — галогениды 832
кобальта 828
— нитрозотрикарбонил 835
молибдена 826
натрия карбонилпентацианоферрат 839
— карбонилферрумпентацианид 839
никеля 829
пиридинферрумтрикарбонил 831
ртути, кобальтокарбонил 834
— феррумтетракарбонил 834
селенистый 319
сернистый 318
тетракарбонилкобальта гидрид 834
трипиридинферрумтетракарбонил 831
трипиридинхромтрикарбонил 831
о-фенантролинникельдикарбонил 832
хлористый 316
хрома 826
Карналлит аммониевый 427
Каро кислота 200
Квасцы
аммоний-ванадиевые 592
аммоний-галлиевые 403
калий-ванадиевые 592
рубидий-ванадиевые 592
цезиевые 449
цезий-ванадиевые 592
цезий-марганцовые 671
Кернит искусственный 379
Киноварь 508
зеленая 500
Кислород 177
двуфтористый 104
Китайская красная 508
Клеричи раствор 417
Кобальт 694
аквопентамминокобальта(III) оксалат 702
алюминат 699
(III) амид 699
(II) бромид 692
высокодисперсный 743
гексамминокобальта(II) нитрат 699
— хлорид 694
— (III) хлорид 702
гексанитрокобальтат(III) натрия 706
гексацианокобальтат калия 706
гексацианокобальтовая(III) кислота 707
гидрат закиси 697
— окиси 696
двубромистый 695
двуиодистый 692
двуфтористый (дифторид) 144
декааммин-μ-пероксикобальта-(III)-кобальта(IV) сульфат 705
диаквотетрамминокобальта(III) сульфат 704
дикобальткарбид 701
динитрозокобальта бромид 835
— галогениды 835
— иодид 835
— хлорид 835
динитрозокобальттиосульфат калия 838
дихлоротетрамминокобальта(III) хлорид 704
закись 696
закись-окись 696
изоксантохлорид 703
(II) иодистый (иодид) 692
(III)-калия гексацианид 707
карбид 701
карбонатотетрамминокобальта (III) сульфат 703
карбонилы 828
кобальтинитрит натрия 706
кобальтокарбонил ртути 834
ксантохлорид 703
лютеохлорид 702
нитрид 700
нитрозотрикарбонил 835
нитропентамминокобальта(III) хлорид 703
(II, III) окисел 696
(II) окись 696
пирофорный 740
розеооксалат 702
сернистый (сульфиды) 697
(III) сульфат 698
сульфоксилат 202
тетракарбонилкобальта гидрид 834
трехфтористый (трифторид) 144
триэтилендиамминкобальта(III) бромид 705
фосфиды 701
(III) фторид 144
хлорвиолеохлорид 704
(II) хлористый (хлорид) 694
хлоропентамминокобальта(III) хлорид 702
хлоропразеохлорид 704
хлорпурпureохлорид 703
Кобальтова зелень 500
Кобальтокарбонил ртути 834
Кобальто(III)-цианистый водород 707
Кремнеплавиковая кислота 125
Кремнефтористоводородная кислота 125
Кремнехлороформ 332
Кремниевая кислота
гель 752
золь 335
Кремний 328, см. также Силикаты и Силициды

Кремний
гексафторокремниевая кислота 124
двуокись, гидраты 335
двусернистый (дисульфид) 336
изоцианат 337
иодиды 332
одноокись 335
оксихлориды 334
тетраацетат 336
тетрабромид 331
тетрахлорид 329
хлориды высшие 331
четырехбромистый 331
четырехфтористый 123
четыреххлористый 329
цианат 337
Криолит аммониевый 129
Курроля метафосфат натрия 275

Л

Лантан 519, 521
двусернистый (дисульфид) 528
иодистый (иодид) 523
нитрид 532
оксисульфат 528
оксисульфид 528
оксифторид 527
полиселенид 531
селенид 531
сульфат 528
сульфид 527
трехфтористый (трифторид) 136
Литий 449, 450, 455
-алюминий-гидрид 383
амид 234
антимонид 462
арсенид 462
-бериллия борат 381
висмутид 462
-галий-гидрид 398
гидрид 455
гидроокись 461
карбид 463
карбонат 446, 463
метасиликат 338
моноборат 377
нитрид 461
окись 457, 460
перборат 380
перекись 460
удаление примеси калия 450
феррат (III) 688
феррит 688
фосфид 462
фтористый (фторид) 131
Литий-алюминий-гидрид 383
Литий-галлий-гидрид 398
Люминофоры 805 сл.
вольфраматные 822
на основе окиси алюминия 820
— — — магния 819
— — — цинка 819
силикатные 821
с нитридом бора 823
сульфатные 817
шпинельные 820
Лютеций иодистый 516

М

Магний 424
азотистый 431
арсенид 431
бромистый (бромид) 427
гидроокись 429
— активная 754
иодистый (иодид) 428
мышьяковистый 431
нитрид 431
окись 428, 819
— активная 758
перхлорат 171
платиноцианюр 722
селенистый (селенид) 430
сернистый 429
силицид 433
сульфид 429, 811
теллуристый (теллурид) 430
тетрацианоплатинат(II) 722
фосфористый (фосфид) 431
фтористый (фторид) 131
хлористый (хлорид) 425
Магнуса соль 722
Мадрелла соль 274
Малахит 471
Манганаты
бария 668
— тетраоксоманганат(VII) 668
калия 668
— гексафторманганат(IV) 142
— гексахлороманганат(IV) 670
— гексацианоманганат(I) 674
— гексацианоманганат(II) 674
— диоксалатоманганат(IV) 673
— нитрозопентацианоманганат 838
— тетраоксоманганат(IV) 668
— триоксалатоманганат(III) 672
натрия 668
— гексацианоманганат(II) 674
— тетраоксоманганат(V) 668
серебра 669
— тетраоксоманганат (VII) 669
Марганец 665, см. также Манганаты
(III) ацетат 672
гидрат закиси 666
(II) гидроокись 666
двуокись 667, 760
двусернистый 670
двуфтористый (дифторид) 142
закись 666
-калия гексафторид 142
(III)-калия хлорид 669
(II)-калия цианид 674
(III)-калия цианид 675
нитрид 672
нитрозилманганпентацианат калия 838
(II) окись 666
(III) окись 667
(IV) окись 667
семиокись 667
сернокислый, окисный 671
(III) сульфат 671
(IV) сульфат 671
(II) сульфид 670
тетраоксоманганат(VII)бария668
трехфтористый (трифторид) 142
(III)-цезия сульфат 671
Марганцовый(II) азид 471
ангидрид 667
Медь 466
активная 735
(II) ацетат 472
(I) ацетилид 472
(I) бромид 467
(II) бромид 468
бромогидроксокупрат(II) натрия 772
гексагидрокупрат (II) бария 766
гидрид 466
(II) гидроокись 469
двубромистая 468
двуфтористая (дифторид) 133
двухлористая 468
дифосфид 471
закисная, сульфат 470
закись 468
(I) иодид 467
карбонаты основные 471
коллоидная 466
(I) нитрид 470
однобромистая 467
одноиодистая 467
однохлористая 467
окись 761
(I) окись 468
(II) окись 469
оксихлорид 468
основная соль 468
порошкообразная 476
радиоактивная 802
(I) селенид 473
селенистая закисная 473
сернистая закисная 473
— окисная 474
сернокислая закисная 470
(I) сульфат 470
(II) сульфаттетраммин 470
(I) сульфид 473
(II) сульфид 474
(I) теллурид 474
теллуристая закисная 474
тетрагидроксокупрат(II) натрия 766
(I) тетраиодомеркурат(II) 507
трикупрруммонофосфид 471
фосфид 471
(I) хлорид 467
(II) хлорид 468
-хрома окись активная 760
Меркураты
калияпентанитромоноаквомеркурат (II) 513
— тетрароданомеркурат(II) 512
— тетрацианомеркурат(II) 512
— триодомеркурат(II) 507
меди, тетраиодомеркурат(II) 507
серебра, тетраиодомеркурат(II) 507
цинка, тетрароданомеркурат(II) 513
Метаборная кислота 374

Метавольфраматы 782
Метавольфрамовая кислота 782
Металлы
гидраты окислов активные 751
гидроокиси активные 751 сл.
каталитическиактивные 740
окислы активные 755
гидратированные активные 751 сл.
Метилгерманийтрииодид 344
Метилтрииодгерман 344
Миллона основание 509
6-молибдато-2-арсенаты 786
12-молибдато-1-арсенаты 785
18-Молибдато-2-арсенаты 785
24-Молибдато-2-арсенаты 785
6-Молибдато-2-мышьяковая кислота 786
18-Молибдато-2-мышьяковая кислота 785
6-Молибдато-1-периодаты 787
12-Молибдато-2-периодаты 787
12-Молибдато-1-силикаты 783
12-Молибдато-1-фосфаты 783
18-Молибдато-2-фосфаты 784
24-Молибдато-2-фосфаты 783
18-Молибдато-2-фосфорная кислота 784
12-Молибдато-2-хроматы 786
Молибден 642
(III) бромид 645
высокодисперсный 741, 743
гексамолибдат натрия 776
гексафторид 140
гексахлоромолибдат(III) калия 645
гидродипероксомолибдат калия 647
двуокись 645
— активная 741
двусернистый 647
двухлористый 643
изополимолибдат натрия 776
изополисоединения 776
карбонил 826
нитрозилмолибденпентацианид калия 838
нитрозилпентацианомолибдат калия 838
(IV) окись 645
— гамма 646
оксопентахлоромолибдат (V) аммония 647
октоцианомолибдат (IV) калия 648
пятихлористый 644
силицид 856
(IV) сульфид 647
тетрапероксомолибдат(VI) тетрамминцинка 647
тетратиомолибдат аммония 648
трехокись 646
треххлористый 643, 645
трибромпиридинмолибден 645
трибромотрипиридинмолибден 645
(II) хлорид 643
(III) хлорид 643
(V) хлорид 644
шестифтористый 140
Молибденовая кислота 646
Молибденовая синь 646
Молибденовый ангидрид 646
Моноамидофосфорная кислота 288
Монокалийарсид 292
Монокалийоксогидроксоалюминат 770
Мононадсерная кислота 200
Мононатрийарсид 292
Мононатрийоксогидроксоалюминат 769
Мононатрийфосфат 272
Монотиофосфорная кислота 283
Монохлорамин 238
Моноцинкформальдегидсульфоксилат 495
переработка 518
получение солей тория 572
Муравьиная кислота, нитрил 321
Мышьяк 290, см. также Арсениды
арсенат аммония 295
— бора 381
— гидроксиламмония 248
гидрид твердый 292
двуиодистый (дииодид) 293
диарсенпентасульфид 295
желтый 290
монокалийарсид 292
мононатрийтриарсид 292
пятисернистый 295
пятифтористый (пентафторид) 117
радиоактивный 803
сульфоарсенат аммония 295
тиоарсенат аммония 295
трехбромистый (трибромид) 293
трехиодистый (трииодид) 293
трехфтористый (трифторид) 117
треххлористый (трихлорид) 292
триарсентрихлорид аллюминия 387
Мышьяковая кислота 294
Мышьяковистый водород 291

Н

Надниобиевая кислота 609
Надсерная кислота 200
Надсероводород сырой 184
Надтанталовая кислота 609
Надтитановая кислота 562
Натрий 455
азид 237, 451, 462
алюминат 389
амальгама 858
амид 234
антимонид 463
2-арсенат-6-молибдат 786
2-арсенат-18-молибдат 785
арсенид 463
бериллаты 421
1-борат-12-вольфрамат 778
2-борат-24-вольфрамат 778
борофторат 127
борофторид 127
бромогидроксокупрат (II) 772
24-ванадато-2-фосфат 787
48-ванадато-2-фосфат 787
висмутат 304
висмутид 463
12-вольфрамато-1-борат 778
24-вольфрамато-2-борат 778
12-вольфрамато-1-фосфат 779
24-вольфрамато-2-фосфат 779
гексавольфрамат 777
гексагидроксоантимонат(V) 771
гексагидроксоплюмбат(IV) 770
гексагидроксостаннат(IV) 770
гексагидроксохромат(III) 768
гексаметафосфат 274
гексамолибдат 776
гексаниобаты 608
гексанитритокобальтат(III) 706
гексароданоферрат(III) 692
гексатанталаты 608
гексахлороосмиат(IV) аммония 734
— натрия 734
гексахлороплатинат(IV) 719
гексахлородиат(III) 727
гексацианоманганат(II) 674
гептагидроксоферрат(III) 768
германид 464
гидрид 455
гидрооксоферраты(III) 768
гидрооксоцинкаты 765
гидроселенид 213
гидросульфат 203
гидросульфид 187
гипобромит 165
гипонитрит 246
гипосульфит 203
гипохлорит 165
дигидрофосфат 272
дигидрофосфид 260
динатрийдигидрогипофосфат 278
динатрийпентасульфид 191
динатрийтрисульфид 189
динитрозилферрумтиосульфад 838
динитрозилферрумсульфид 836
диселенид 214
дисульфатоаурат(I) 489
дисульфид 189
дителлурид 224
дитионат 203
дитионит 202
дитиосульфонатоаурат(I) 489
дитиофосфат 284
додекавольфрамат 782
-железа(III) роданид 692
железороданистый 692
изополиванадаты 774, 775
изополивольфрамат 777
изополимолибдат 776
карбид 463
карбонат 463
карбонилпентацианоферрат 839
карбонилферрумпентацианид 839
кобальтинитрит 606
манганат(V) 668
метаборат 375
метавольфрамат 782
метаниобат 608
метаплюмбат 363
метасиликат 337

Натрий
метатанталат 608
метатиостаннат 355
метафосфат 273
— Курроля 275
6-молибдато-2-арсенат 786
18-молибдато-2-арсенат 785
6-молибдато-1-периодат 787
12-молибдато-2-периодат 787
12-молибдато-1-силикат 783
мононатрийоксогидроксоалюминат 769
мононатрийтриарсид 292
мононатрийфосфат 272
монотиофосфат 283
ниобат 608
нитрозилнатрий 254
нитрозилпентацианоферрат 839
нитрозилферрумпентацианид 839
нитропруссидный 839
окись 457
октогидроксоферрат (III) 762
ортоаргентит 479
ортоборат 374
ортониобат 608
ортоплюмбат 363
ортостаннат 353
ортотеллурат 229
ортотиостаннат 355
-палладия хлорюр 725
пентаборат 380
пентанатрийтрифосфат 275
пентасульфид 191
пентацианоамминферрат(II) 692
пентацианоамминферрат(III) 692
перборат 380
перекись 460
1-периодат-6-молибдат 787
2-периодат-12-молибдат 787
периодаты 172
платинохлористоводородный 720
полиметафосфат 274
рениат(IV) 679
ренит 679
селенат 220
селенистый (селенид) 214
селенит 219
сернистый 187
1-силикат-12-молибдат 783
силицид 464
сплав с калием 861
сульфид 187
сульфоантимонат 300
танталат 608
теллурат 229
теллурид 224
теллурит 228
тетраборат 377
тетрагидроксокупрат(II) 766
тетрагидроксоферрат(II) 767
тетрагидроксоцинкат 766
тетраметафосфат 274
тетранатрийгептагидроксоалюминат 769
тетранатрийгипофосфат 279
тетраоксоманганат(V) 668
тетратиофосфат 285
тетрафтороборат 127
тетрахлоропалладиат(II) 725
тиоантимонат 300
тригидроксостаннат(II) 767
тринатрийгидропирофосфат 273
трисульфид 189, 190
тритиофосфат 284
2-фосфат-24-ванадат 787
2-фосфат-48-ванадат 787
1-фосфат-12-вольфрамат 779
2-фосфат-24-вольфрамат 779
фосфид 463
фтористый (фторид) 132
хлорит 166
хлорогидроксоплюмбат(II) 772
Натрийтригидропирофосфат 273
Неодим
иодистый 524
полиселенид 531
Никель 707
(II) амид 712
(II) бромистый (бромид) 708
высокодисперсный 743
гексамминоникеля(II) хлорид 707
гексафтороникелат калия 145
гидрат закиси 709
— окисла 709
(II, III) гидроокись 710
(III) гидроокись-бета 709
— — -гамма 710
двусернистый 712
двуфтористый (дифторид) 144
двухлористый 707
диникель(IV)-μ-дисульфотетрадитиобензоат 713
динитрозоникельтиосульфат 838
закись 709
(II) иодистый (иодид) 708
карбид 712
(II) карбонат 713
карбонил 829
нитриды 712
(II) окисел 709
(II) роданистый (роданид) 713
Рэнея 747
сернистый 710
(II) сульфид 710
(IV) сульфид 712
углекислый 713
о-фенантролинникельдикарбонил 832
(II) хлорид 707
Никелькарбонил 829
Ниобаты
калия 608
— гексаниобаты 608
— гексафторониобат 138
— метаниобат 608
— ортониобат 608
— пероксониобат 610
натрия 608
— гексаниобаты 608
— метаниобат 608
— ортониобат 608
щелочных металлов 608
Ниобий 595, см. также Ниобаты
(III) бромид 602
(V) бромид 602
гидрид 597
(IV) двуокись 608
закись 607
(V) иодид 603
-калия гептафторид 138
карбид 612, 613
нитрид 611
одноокись 607
окислы низшие 560
(II) окись 607
окситрихлорид 601
отделение от тантала 605
пентафторид 138
пятибромистый 602
пятииодистый 603
пятиокись 603
пятифтористый 138
пятихлористый 599
силицид 856
сульфид 610
трехбромистый 602
треххлористый 598
фосфиды 612
(III) хлорид 598
(IV) хлорид 598
(V) хлорид 599
четыреххлористый 598
Нитрамид 246
Нитриды
алюминия 391
бария 442
бериллия 423
бора 373
ванадия 593
галлия 403
гафния 571
железа 688
индия 408
кадмия 504
калия, гексаниобаты 608
кальция 442
кобальта 700
лантана 532
лития 461
марганца 672
магния 431
меди 470
никеля 712
ниобия 611
свинца 220
серебра 482
серы 210
стронция 442
таллия 416
тантала 611
титана 569
тория 571
трифосфорпентанитрид 286
хрома 619
цинка 496
циркония 571
Нитрил
фтористый (фторид) 113
хлористый (хлорид) 253
Нитрилперхлорат 171
Нитритопентамминокобальта(III) хлорид 703
Нитрозил
борофторид 128

бромистый 253
гидросульфат 210
-натрий 254
перхлорат 171
тетрафтороборат 128
-фторид 112
хлористый 252
Нитрозилсерная кислота 210
Нитрозилы 826 сл.
Нитроксила перхлорат 172
Нитроксифторид 114
Нитрония перхлорат 172
Нитропентамминокобальта(III) хлорид 703

О

Озон 179
Олово 347
амальгама 861
бромюр 350
гексагидроксостаннат(IV) натрия 770
гексахлороловянная кислота 349
гексахлоростаннат аммония 349
— калия 349
двубромистое (дибромид) 349
двуиодистое (диодид) 350
двуфтористое (дифторид) 125
двухлористое (дихлорид) 347
дисульфид 354
закись 351
иодюр 351
метатиостаннат 355
(II) окись 351
оксогидроксостаннат(II) бария 772
ортостаннат натрия 353
ортотиостаннат натрия 355
порошок 347
сернистое 353
серое 347
станнибромид 350
станниодид 351
станнисульфат 355
станнисульфид 354
станнихлорид 348
станнобромид 350
станноиодид 351
станнооксид 351
станносульфид 354
станнохлорид 348
(IV) сульфат 355
сульфид 353
тетраацетат 357
тетраметилолово 356
тетраэтилолово 357
хлорюр 348
четырехбромистое (тетрабромид) 350
четырехиодистое (тетраиодид) 351
четырехфтористое (тетрафторид) 125
четыреххлористое (тетрахлорид) 348
Оловохлористоводородная кислота 349
Оловянная бронза 354
Оловянные кислоты 352
Ортокремниевая кислота, этиловый эфир 337
«Ортотитановая кислота» 562
Ортофосфорная кислота 270
тяжелая 271
Осмиевая кислота 734
Осмий 733
восьмифтористый (октофторид) 145
высокодисперсный 743
гексахлоросмиат(IV) аммония 734
— натрия 734
двуокись 734
(IV) окись 734
осмиамат калия 735
осмиат(IV) калия 735
тетрахлорид 733
тетроксид 734
тригидростаннат (II) натрия 767
четырехокись 734
четыреххлористый 733

П

Палладиевая чернь 724
Палладий 723
активный 747
-аммония хлорюр 725
гексахлоропалладиевая(IV) кислота 725
двухлористый 724
диамминпалладия(II) соли 725
закись 725
-калия хлорюр 725
коллоидный 724
-натрия хлорюр 725
(II) окись 725
тетрахлоропалладиат(II) аммония 725
— калия 725
— натрия 725
(II) хлорид 724
(IV) хлорид 725
Палладиево(IV)-хлористоводородная кислота 725
Пейроне хлорид 723
Пентанатрийтрифосфат 275
Пентатионовая кислота 207
Пентафенилхрома гидроокись 640
1-Периодат-6-молибдаты 787
2-Периодат-12-молибдаты 787
Перекись водорода 91
Пероксидисерная кислота 200
Пероксимоносерная кислота 200
Пероксониобиевая кислота 609
Пероксиванталовая кислота 609
Пероксититановая кислота 562
Пинкзальц 349
Пиридиниода(I) нитрат 174
— перхлорат 174
Пиридинферрумтрикарбонил 831
Пиросульфурилхлорид 199
Пиросульфурил хлористый 199
Пирофосфорная кислота 273
Плавиковая кислота 94
Платина 714
активная 747
гексагидроксоплатинаты(IV) 721
гексахлороплатинат(IV) аммония 719
— калия 719
— натрия 719
гексахлороплатиновая(IV) кислота 719
губчатая 715
двуокись 721
двусернистая (дисульфид) 721
моносульфид 721
(II) окись 720
(IV) окись 721
платинохлористоводородный аммоний 719
— калий 720
платиноцианюр калия-бария 722
тетрахлороплатинат(II) калия 720
тетрацианоплатинат(II)бария 722
— калия 722
— магния 722
хлориды 718, 719
хлорная 719
Платиновая чернь 715
Платиновые металлы 714
Платиновый нашатырь 719
Платинохлористоводородная кислота 719
Плюмбиацетат 368
Плюмбисульфат 365
Плюмбихлорид 359
Плюмбоплюмбат 362
Поверхностные соединения на угле 308
Полигалогениды 158
Полисульфид водорода 184
Полифенилхромовые соединения 638
Полоний 796
Преципитат белый
неплавкий 509
плавкий 509
Протравная соль 349
Празеодим
двуокись 527
иодистый 524
(IV) окись 527
полиселенид 531
сульфат 529
Псевдогалоген 321
Пурпуреофосфорованадаты 787

Р

Радий, изотоп ThX 791
Радий D 792
Радий E 794
Радиоактивные препараты 788 сл.
Радиоактивные элементы
искусственные 797
природные 788
Редкие земли 517
Редкоземельные металлы
амальгамы 861
Редкоземельные элементы 519
выделение европия 530
гидроокиси 527
осаждение 518
получение из монацитового песка 518

Редкоземельные элементы
силициды 856
Рейзета хлорид
второй 723
первый 722
Рейнеке
кислота 632
соль 631
Рений 676
гексафторид 142
двуокись 678
двусернистый 680
(IV)-калия хлорид 677
мезоперрениат бария 681
(III) окись 727
(IV) окись 678
(VI) окись 678
(VII) окись 679
(VI) оксихлорид 677
переработка остатков 681
перренат аммония 680
— бария 680
пятихлористый 676
рениат (IV) натрия 679
— (VI) бария 680
ренит натрия 679
семиокись 679
(IV) сульфид 680
(VII) сульфид 681
тетрахлорокись 677
трехокись 678
треххлористый 676
(VII) триоксихлорид 678
(III) хлорид 676
(V) хлорид 676
шестифтористый 142
Рениевая синь 678
Рениевый ангидрид 679
Ринманова зелень 500, 698
Родан 327
Роданиловая кислота, аммонийная соль 632
Роданистоводородная кислота 326
Роданистый водород 324
Родий 726
гексахлородиат(III) аммония 727
— калия 727
— натрия 727
гидроокись 727
пурпуреосоли 726
сульфат 727
треххлористый 727
(III) хлорид 727
хлоропентамминродия(III) соли 728
Ртутная чернь 508
Ртуть, см. также Меркураты
амидохлорид 509
аммоний-диоксиртуть(II), гидроокись 509
арсенид 510
(I) ацетат 511
(II) ацетат 511
двубромистая (бромид) 506
двуфтористая (дифторид) 135
диамминртуть хлористая 509
(II) диамминхлорид 509
диметилртуть 510
диоксиртути(II)-аммония гидроокись 509
(I) карбонат 511
кобальтокарбонил 834
(I) роданид 512
(II) роданистая (роданид) 512
— —закисная 512
— — окисная 512
сернистая (сульфид) 508
— красная модификация 508
— черная модификация 508
феррумтетракарбонил 834
фосфид 510
(I) фтористая (фторид) 135
(II) цианистая (цианид) 512
Ртутная чернь 508
Рубидий
азид 451, 462
бихромат 635
ванадиевые квасцы 592
-ванадия(III) сульфат 592
гексабромоталлат 413
гексахлороселеновокислый 216
гексахлоротеллуровокислый 225
германид 464
гидрид 455
гидроокись 461
дихромат 635
карбонат 463
окись 459
силицид 464
соединения с графитом 309
хлористый 446
хромат 635
Руссина красная натриевая соль 836
— черная аммониевая соль 837
Рутений 730
- аммония хлорид 732
высокодисперсный 743
гексахлororутениат(IV) аммония 732
(IV) гидроксихлорид 731
двуокись 732
(IV) оксид 732
перрутениат калия 733
рутениат калия 733
(VIII) тетраоксид 732
треххлористый 731
(III) хлорид 731
четырехокись 732
Рэнея никель 747

С

Сажа 306, 307
Самарий
выделение из смеси редкоземельных металлов 530
(II) двухлористый (хлорид) 524
иодистый 524
Свинец 358
азид 137
амальгама 861
(IV)-аммония хлорид 360
(IV) ацетат 368
выделение индия 404
гексагидроксоплюмбат(IV) натрия 770
гексахлороплюмбат аммония 359
— калия 360
гексахлоросвинцовая(IV) кислота 359
двуокись 362
— активная 759
двуфтористый (дифторид) 126
дироданид 368
дисульфат 364
изотоп RaD 792
изотоп ThB 793
(II)-калия иодид 361
(IV)-калия иодид 361
— — хлорид 361
карбонат
— нейтральный 367
— основной 367
метаплюмбат натрия 363
метасиликат 338
(II, IV) окись 361
ортоплюмбат натрия 363
— кальция 363
перекись 362
плюмбиацетат 368
плюмбисульфат 365
плюмбихлорид 359
— калия 361
плюмбоиодид калия 361
плюмбоплюмбат 362
роданистый 368
свинцовый сурик 361
сернистый (сульфид) 364
тетраацетат 367
тетраметилсвинец 365
тетраэтилсвинец 366
хлорогидроксоплюмбат(II) натрия 772
четырехфтористый (тетрафторид) 126
четыреххлористый (тетрахлорид) 359
Селен 211, см. также Селениды
аллотропические модификации 211, 212
аморфный 211
бромистый 216
бромюр 216
гексагональный 212
гексафторид 110
гексахлороселеновокислый аммоний 216
— калий 216
— рубидий 216
— таллий 216
— цезий 216
гексахлороселеновая кислота 216
двуокись 217
диселендибромид 216
диселендихлорид 214
коллоидный 212
монобромид 216
моноклинный 211
монохлорид 215
нитрид 220
оксихлорид 218
селенат натрия 220
селенистый карбонил 319
селенит натрия 219

селеноокись углерода 318
- серы трехокись 220
стекловидный 211
тетрабромид 217
тетрахлорид 215
хлористый 214
хлорокись 218
хлорюр 215
четырехбромистый 217
четыреххлористый 215
шестифтористый 110
Селениды
алюминия 390
бария 431
бериллия 423
ванадия 587
галлия 403
диселендибромид 216
европия 532
индия 408
кадмия 503, 817
калия 214
кальция 431
карбонилселенид 319
лантана 531
— полиселенид 531
магния 430
меди 473
натрия 214
— гидроселенид 213
— диселенид 214
неодима, полиселенид 531
празеодима, полиселенид 531
ртути 508
серебра 480
стронция 431
тетрафосфортриселенид 285
углерода диселенид 319
— оксиселенид 318
церия полиселенид 531
цинка 495, 816
Селенил хлористый 218
Селенистая кислота 219
Селенистый ангидрид 217
Селенистый водород 212
Селенистый карбонил 319
Селеновая кислота 219
Селеноуглерод 319
Селенсульфуртриоксид 220
Сера 181
азотистая 210
бромистая 194
бромюр 194
гексафторид 106
двухлористая (дихлорид) 193
дисульфурдибромид 194
дисульфурилдихлорид 192
дисульфуртриоксид 195
коллоидный раствор 182
монобромид 194
монооксид 194
монохлорид 193
нитрид 210
одноокись 194
пластическая 181
-селена трехокись 220
-теллура трехокись 230
тетраоксид 196
тетрафторид 106
тетрахлорид 193
хлористая 192
хлорюр 193
четырехокись 196
четырехфтористая 106
четыреххлористая 193
шестифтористая 106
Серебро 746
азид 482
амид 481
ацетилид 483
гипонитрит 245
гремучее Бертолле 482
двуфтористое (дифторид) 134
диаргентумфторид 133
для редукторов 746
додекавольфрамат 782
иодистое (иодид) 478
коллоидное 477
манганат(VII) 669
метавольфрамат 782
метасиликат 338
«молекулярное» 746
монофторид 133
нитрид 482
нитрит 483
окись 478
ортоаргентит натрия 479
перекись 479
перманганат 669
(II) пероксидисульфат ортофенантролин 484
порошкообразное 475
роданид 326
(I) селенистое (селенид) 480
(I) сернистое (сульфид) 479
субфторид 133
(I) сульфат 480
сульфит 481
тартрат 483
(I) теллуристое (теллурид) 480
(I) тетраиодомеркурат(II) 507
тетраоксоманганат(VII) 669
фтористое 133
хлорат 168
цианид 321
Серная кислота тяжелая 89
Сернистый водород 182
Сернистый карбонил 318
Сероводород 182
тяжелый 89
Сероуглерод 316
Силаны 329
диметилдихлорсилан 334
триброммоносилан 332
трифторсилан 124
трихлормоносилан 332
Силикагель 752
1-Силикат-10-вольфраматы 779
1-Силикат-12-вольфраматы 778
1-Силикат-12-молибдаты 783
Силикаты
бария 338
— дисиликат 338
лития метасиликат 338
натрия метасиликат 337
серебра метасиликат 338
свинца метасиликат 338
фторосиликат цинка 500
этилортосиликат 337
Силикофтороформ 124
Силикохлороформ 332
Силициды 855
бария 445
вольфрама 856
калия 464
кальция 445
магния 433
молибдена 856
натрия 464
ниобия 856
редкоземельных металлов 856
рубидия 464
стронция 445
тантала 856
титана 577
тория 577
хрома 856
цезия 464
циркония 577, 856
щелочных металлов 464
Синильная кислота 321
Скандий
ацетилацетонат 515
бромид 516
бромистый 516
соединения, чистые 515
трехфтористый (трифторид) 136
хлористый (хлорид) 516
Сплавы 841 сл.
Станнибромид 350
Станниодид 351
Станнисульфат 355
Станнисульфид 354
Станнихлорид 348
Станнобромид 350
Станноиодид 351
Станнооксид 351
Станносульфид 354
Станнохлорид 348
Стибин 295
Стронций 433, 435
азид 442
амальгама 860
галогенид 437
гидрид 437
гидроокись 440
нитрид 442
окись 438
перекись 440
перхлорат 171
селенид 431
силицид 445
сульфид 431
теллурид 442
фтористый (фторид) 131
Сульфамид 240
Сульфомононадкислота 200
Сульфурилбромид 109
Сульфурил фтористый 108
Сульфурилфторхлорид 109
Сульфурил хлористый 197
Сульфурил хлористый — алюминий хлористый 387
Сурик свинцовый 361

Сурьма 295, см. также Антимониды
антимонил сульфат 360
антимонил хлористый 298
взрывчатая 743
гексабромоантимонат аммония 299
гексабромостибиат аммония 299
гексагидроантимонат(V) калия 771
— натрия 771
гексахлоросурьмяная кислота 298
диантимонийтетраоксид 300
дихлортрифторид 118
пятиокись 299
пятифтористая (пентафторид) 118
пятихлористая (пентахлорид) 297
сульфат 300
сульфоантимонат натрия 300
тиоантимонат натрия 300
трехбромистая (триодид) 298
трехиодистая (трибромид) 298
трехокись 299
трехфтористая (трифторид) 118
треххлористая (трихлорид) 296
хлорокись 298
четырехокись 300
Сурьмянистый ангидрид 299
Сурьмянистый водород 295
Сусальное золото 354

Т

Таллий 408
(I) азотистый 416
(I) азотнокислый 416
бромид 410, 412
(I) гексабромоталлат(III) 413
гексабромоталлат рубидия 413
гексахлороселеновокислый 216
гексахлороталлат калия 412
— таллия 413
(I) гексахлороталлат(III) 411
гептафтороталлат калия 139
гидрат закиси 413
(I) гидроокись 413
(I) дииодоиодид 413
дисульфатоталлиевая(III) кислота 415
закись 413
иодид 410
(I) карбонат 416
(I) малонат 417
монофторид 130
(I) нитрат 416
(I) нитрид 416
однобромистый 410
одноиодистый 410
однофтористый 130
однохлористый 410
(I) окись 413
(III) окись 414
пентахлормоноаквоталлат(III) калия 412
(I) сульфат 415
(III) сульфат основной 416
сульфиды 415
(I) тетрабромоталлат(III) 412
(I) тетрахлорат(III) 411
(I) тетрахлороталлат(III) 411
тетрахлороталлиевая(III) кислота 411
трехбромистый 412
трехиодистый (триодид) 413
трехфтористый (трифторид) 130
треххлористый (трихлорид) 410
(I) углекислый 416
(I) формиат 416
эннеахлороталлат(III) цезия 412
этилат 413
Тантал 595, см. также Танталаты
(V) бромид 603
гептафторотанталат калия 139
гидрид 597
изополисоединения 775
(V) иодид 603
-калия гептафторид 139
карбид 612, 613
нитрид 611
отделение от ниобия 605
пентафторид 138
пятибромистый 602
пятииодистый 603
пятиокись 603
пятифтористый 138
пятихлористый 599
силицид 856
сульфид 610
фосфиды 612
(V) хлорид 599
Танталаты
изополитанталаты 775
калия 608
— гексатанталаты 208
— гексафоротанталат 139
— изополитанталат 775
— метатанталат 608
— пентатанталат 776
— перокситанталат 610
натрия 608
— гексатанталаты 608
— метатанталат 608
щелочных металлов 608
Теллур 221, см. также Теллуриды
гексафторид 111
гексахлоротеллурат аммония 225
— рубидия 225
— цезия 225
гексахлоротеллуровая кислота 225
гексахлоротеллуровокислый калий 225
— рубидий 225
— цезий 225
двуокись 227
коллоидный раствор 222
ортотеллурат натрия 229
-серы трехокись 230
теллурат натрия 229
теллурит натрия 228
трехокись 228
четырехбромистый (тетрабромид) 225
четыреххиодистый (тетраиодид) 226
четыреххлористый (тетрахлорид) 224
шестифтористый 111
1-Теллурат-6-вольфраматы 781
Теллуриды
алюминия 391
бария 442
бериллия 423
галлия 403
европия 532
индия 408
калия 224
кальция 442
магния 430
меди 474
натрия 224
— дителлурид 224
серебра 480
стронция 442
Теллуристая кислота 227
Теллуристый ангидрид 227
Теллуристый водород 222
Теллуровая кислота 228
Теллуровый ангидрид 228
Тенарова синь 699
Тербий иодистый 516
Тетракарбомонофторид 311
Тетракарбонилжелеза галогениды 832
Тетракарбонилкобальта гидрид 834
Тетраметилдигаллан 397
Тетраметилолово 356
Тетраметилсвинец 365
Тетранатрийгептагидроксоалюминат 769
Тетранатрийгипофосфат 279
Тетрапероксомолибдат(VI) тетраамминцинка 647
Тетрароданодиамминхромат(III) аммония 631
Тетрароданодиамминхромовая кислота 631
Тетрароданодианилинхромат(III) аммония 632
Тетрасероводород 186
Тетрасульфуртетранитрид 210
Тетратионовая кислота 206
Тетрафенилхрома гидроокись 641
— иодид 641
Тетрафосфоргептасульфид 282
Тетрафосфорпентасульфид 281
Тетрафосфортриселенид 285
Тетрафосфортрисульфид 280
Тетрафторборная кислота 127
Тетрахлорат(III) таллия(I) 411
Тетрахлорозолотая кислота 487
Тетрахлороиодная кислота 160
Тетрахлороталлиевая(III) кислота 411
Тетраэтилолово 357
Тетраэтилортосиликат 337
Тетраэтилсвинец 366
Тионил
-алюминия хлорид 387
бромид 199
бромистый 199
имид 239
тетрафторид 107
фтористый 107
хлорид 109
хлористый 109

Тионил четырехфтористый 107
Тиоугольной кислоты нитрил 326
Тиоциановая кислота 326
Титан 533
(II) бромид 546
(III) бромид 547
(IV) бромид 554
гексахлоротитанат(IV) аммония 553
гидрид 545
двубромистый 546
двуиодистый 546
двуокись 561
— гидрат 561
двухлористый 546
(II) иодид 546
(III) иодид 547
(IV) иодид 556
карбид 574
нитрид 569
(IV) окись 561
окислы низшие 560
(IV) оксигидрат 561
оксисульфат 567
перокititановая кислота 562
силицид 577, 856
(III) сульфат 566
— — перокititанил калия 562
сульфиды 564
тетрафторид 136
фосфид 573
(II) хлорид 546
(III) хлорид 547
(IV) хлорид 550
четырехбромистый 554
четырехиодистый 556
четырехфтористый 136
четыреххлористый 550
Титанилсульфат 568
Торий 540
азотнокислый 572
(IV) бромид 555
гидрат перекиси 562
гидрид 545
двуокись 563
изотоп UX_1 788
(IV) иодид 556
карбиды 576
нитрат 572
нитрид 571
(IV) окись 563
осаждение из монацитового песка 518
силицид 577
сульфиды 566
фосфид 574
(IV) хлорид 555
четырехбромистый 555
четырехиодистый 556
четыреххлористый 555
Торий B 793
Торий C 795
Торий X 791
Триамминхромтетроксид 638
Триарсентрихлорид алюминия 387
Триброммоносилан 332
Трибромотрипиридинмолибден 645
Триглицинохром(III) 634
Три-2,2′-дипиридилхрома(I) перхлорат 626
Три-2,2′-дипиридилхрома(II) перхлорат 626
Трикалийфосфат 272
Трикарбодиоксид 314
Трикарбодисульфид 317
Трикупруммонофосфид 471
Триметилгаллий 397
Тринатрийгидропирофосфат 273
Трипиридинферрумтетракарбонил 831
Трипиридинхромтрикарбонил 831
Трисероводород 184
Тритионовая кислота 205
Тритиоугольной кислоты ангидрид 317
Трифенилхрома гидроокись 642
Трифенилхрома иодид 642
Триферри(III)-гексаацетатодигидроксомоноацетат 691
Трифосфорпентанитрид 286
Трифторметан 121
Трифторсилан 124
Трихлормоносилан 332
Трихлоротриаквахром 633
Трихлоротриамминхром 633
Трихлоротрипиридинхром 633
Трихлоротриэтанолохром 633
Триэтилендиаминкобальта(III) бромид 705
Триэтилендиаминхрома(III) роданид 622
— сульфат 622
— хлорид 622
Тулий иодистый 516

У

Углекислый газ 314
Углерод 306
двуокись 314
диселенид 319
дисульфид 316
летучие соединения 313 сл.
монофторид 310
недоокись 314
окись 313
оксиселенид 318
оксисульфид 317
оксихлорид 316
селеноокись 318
сероокись 317
специальные препараты 306
субоксид 315
субсульфид 317
тетрафторид 120
тионедоокись 317
фторокись 121
хлорокись 316
четырехфтористый 120
чистый 306
элементарный 306 сл.
Уголь
адсорбционноспособный 308
блестящий 306, 307
Угольный ангидрид 314
Уран 655
(IV) бромид 659
Уран
гексафторид 141
двуокись 660
— активная 741
двусернистый 662
(IV) окись 660
перекись 662
пятихлористый 658
(IV) сульфат 662
(IV) сульфид 662
тетрафторид 141
(VI) трехокись 661
треххлористый 657
(III) хлорид 657
(IV) хлорид 657
(V) хлорид 658
четырехбромистый 459
четырехфтористый 141
четыреххлористый 657
шестифтористый 141
Уран X_1 788
Уранила-аммония карбонат 663
Уранилдибензоилметан 663
Уранилхлорид 659

Ф

Фелингова жидкость 473
о-Фенантролинникельдикарбонил 832
Ферраты
аммония, гексацианоферрат(II) 691
калия 689
лития 688
натрия, гексароданоферрат(III) 692
— гидроксоферраты 768
— гексагидроксоферрат(III) 768
— карбонилпентацианоферрат 839
— нитрозилпентацианоферрат 839
— октогидроксоферрат(III) 769
— пентацианоамминферрат(II) 692
— пентацианоамминферрат(III) 692
— тетрагидроксоферрат(II) 767
Фосген 316
Фосфин 258
2-Фосфат-24-ванадаты 787
2-Фосфат-48-ванадаты 787
1-Фосфат-12-вольфраматы 779
2-Фосфат-18-вольфраматы 780
2-Фосфат-22-вольфраматы 780
2-Фосфат-24-вольфраматы 779
1-Фосфат-12-молибдаты 783
2-Фосфат-18-молибдаты 784
2-Фосфат-24-молибдаты 783
Фосфаты
аммония, гексафторофосфат 116
— диоксидифторофосфат 117
бария, дитиофосфат 284
— дигидрогипофосфат 280
бора 381
висмута 303
гафния 574
гидроксиламмония 248
динатрийдигидрогипофосфат 278

Фосфаты
диоксидифторфосфат аммония 117
калия 272
— пероксидифосфат 280
мононатрийфосфат 272
натрийтригидропирофосфат 273
натрия, гексаметафосфат 274
— дигидрофосфат 272
— дитиофосфат 284
— метафосфат 273
— — Курроля 275
— монотиофосфат 283
— полиметафосфат 274
— тетраметафосфат 274
— тетратиофосфат 285
— тритиофосфат 284
пентанатрийтрифосфат 275
тетранатрийгипофосфат 279
трикалийфосфат 272
тринатрийгидропирофосфат 273
цинка, ортофосфат 497
циркония 574
Фосфиды
алюминия 392
ванадия 593
галлия 404
индия 408
кадмия 504
кальция 443
кобальта 701
лития 662
меди 471
— дифосфид 471
натрия 463
— дигидрофосфид 260
ниобия 612
ртути 510
тантала 612
титана 573
тория 574
трикупрummонофосфид 471
цинка 496
циркония 574
щелочных металлов 462
Фосфоний иодистый (иодид) 261
Фосфор 255, см. также Фосфаты и Фосфиды
азотистый 286
бесцветный 255
— гранулированный 255
бромокись 263
гексафторофосфат аммония 116
Гитторфа 256
диамидофосфорная кислота 289
диоксидифторофосфат аммония 117
дифосфорпентасульфид 282
дифосфорпентоксид 270
дифосфортетраиодид 265
дифосфортриоксид 265
коллоидный 258
красный 256
металлический 257
окситрифторид 116
ортофосфорная кислота 270
пятифтористый 115
пятихлористый—алюминий хлористый 387
радиоактивный 802
светлокрасный 255
тетрафосфоргептасульфид 282
тетрафосфорпентасульфид 281
тетрафосфортриселенид 285
тетрафосфортрисульфид 280
трехиодистый (трииодит) 265
трехокись 265
трехфтористый 114
трифосфорпентанитрид 286
Фосфоргексафторид аммония 116
Фосфордихлортрифторид 116
Фосфордихлорфторид 115
Фосфористая кислота 276
Фосфористый ангидрид 265
Фосфористый водород 258
жидкий 262
Фосфорнитрилбромид 288
Фосфорнитрилхлорид 286
Фосфорноватая кислота 278
Фосфорноватистая кислота 276
Фосфорный ангидрид 270
Фосфороксибромид 263
Фосфорокситрифторид 116
Фосфорсульфохлорид 263
Фосфортиобромид 264
Фосфортиохлорид 262
Фосфортрииодид 265
Фосфорхлорид алюминия 387
Фосфо́ры 807 сл.
боратные 823
галогенидные 823
Фосфо́ры из сульфидов без примесей 811
Фосфо́ры из чистого сульфида кадмия 816
на основе окиси бериллия 818
— — окисей щелочноземельных металлов 818
— — селенидов щелочноземельных металлов 812
— — сульфида бария с медью 811
— — сульфида кальция 807
— — сульфида кальция и стронция 810
— — сульфида магния 811
— — сульфида цинка 813
— — сульфида цинка—сульфида кадмия 815
состава борная кислота—органические соединения 824
состава ZnSe и ZnS/ZnSe 816
сульфидно-магниевые 812
Фреми соль 251
Фтор 92
борофторат калия 128
— натрия 127
борофторид натрия 127
бромтетрафторид калия 133
бромфторфосген 123
гексафтороалюминат аммония 128
гексафторогаллат 129
гексафтороиндат аммония 129
гексафторокремниевая кислота 124
гексафторманганат(IV) калия 142
Фтор
гексафтороникелат калия 145
гексафторониобат калия 138
гексафторотанталат калия 139
гексафторофосфат аммония 116
— калия 139
диоксидифторид 103
диоксодифторофосфат аммония 117
дихлормонофторфосфин 116
иодфторфосген 123
карбонилбромфторид 122
карбонилдифторид 122
карбонилфторид 123
соединения 96 сл.
тетрафтороберриллат аммония 131
— калия 128
— натрия 127
тетрафтороборная кислота 127
трифторметан 121
трифторсилан 124
фторосиликат цинка 500
фторохромат калия 636
Фтористоводородная кислота 94
тяжелая 85
Фтористый водород 94
тяжелый 85
Фторокремниевая кислота 125
Фторокись углерода 121
Фтороформ 120
Фторохромат калия 636
Фторсульфоновая кислота 110
Фторфосген 122

X

Хлор
гексахлороиридиат(IV) аммония 730
— калия 729
гексахлороиридиат(III) калия 730
— (IV) калия 729
гексахлороиридиевая(IV) кислота 729
гексахлороманганат(IV) калия 670
гексахлороловянная кислота 349
гексахломолибдат(III) калия 645
гексахлороосмиат(IV) аммония 734
— натрия 734
гексахлоропалладиевая(IV) кислота 725
гексахлороплатинат(IV) аммония 719
— калия 719
— натрия 719
гексахлороплатиновая(IV) кислота 719
гексахлороплюмбат аммония 359
— калия 360
гексахлородиат(III) аммония 727
— калия 727
— натрия 727
гексахлororутениат(IV) аммония 732

гексахлоросвинцовая(IV) кислота 359
гексахлороселеновая кислота 216
гексахлороселеновокислый аммоний 216
— калий 216
— рубидий 216
— таллий 216
— цезий 216
гексахлоростаннат аммония 349
— калия 349
гексахлоросурьмяная кислота 298
гексахлороталлат калия 412
гексахлороталлат(III) таллия (I) 411
гексахлоротеллурат аммония 225
— рубидия 225
— цезия 225
гексахлоротеллуровая кислота 225
гексахлоротеллуровокислый калий 225
— рубидий 225
— цезий 225
гексахлоротитанат(IV) аммония 553
гидрат 148
двуокись 161
диметилдихлорсилан 334
диоксифторид 105
диселендихлорид 214
дисульфурдихлорид 192
дихлоргексоксид 162
дихлоргептоксид 163
дихлориодид калия 158
дихлормонофторфосфин 116
дихлороаквотриамминхрома (III) хлорид 624
транс-дихлородиэтилендиаминхрома(III) хлорид 624
цис-дихлородиэтилендиаминхрома(III) хлорид 623
дихлороксид 160
дихлоротетрамминкобальта(III) хлорид 704
закись 160
карбонилхлорид 122
монофторид 99
монохлорамин 238
однофтористый 99
оксопентахлоромолибдат(V) аммония 647
палладиево(IV)-хлористоводородная кислота 725
пентахлоромоноаквоталлат(III) калия 412
платинохлористоводородный аммоний 719
тетраоксифторид 105
тетрафторид 100
тетрахлораурат калия 487
тетрахлориодид калия 159
тетрахлорозолотая кислота 487
тетрахлороиодная кислота 160
тетрахлоропалладиат(II) аммония 725
— калия 725
— натрия 725
тетрахлороплатинат(II) калия 720
тетрахлороталлат(III) таллия (I) 411
тетрахлороталлиевая(III) кислота 411
тетрахлороцинкат аммония 492
трехфтористый 100
трихлормоносилан 332
трихлоротриаквахром 633
трихлоротрипиридинхром 633
трихлоротриэтанолохром 633
фосфордихлортрифторид 116
фосфордихлорфторид 115
фосфорхлорид алюминия 387
хлорохромат калия 636
эннеахлородивольфрамат(III) калия 653
эннеахлороталлат(III) цезия 412
Хлоразид 238
Хлористый водород 151
водные растворы 152
тяжелый 86
Хлорная кислота 170
Хлорноватая кислота 167
Хлорноватистая кислота 164
Хлорный ангидрид 163
Хлорогидроксоплюмбат(II) натрия 772
Хлоропентааквохрома(III) сульфат 620
Хлорпентааквохрома(III) хлорид 620
Хлоропентамминокобальта(III) хлорид 702
Хлоропентамминродия(III) соли 728
Хлоропентамминхрома(III) хлорид 622
Хлорсульфоновая кислота 198
Хлорфторфосген 122
Хром 614, см. также Хроматы
(II) ацетат 626
(II) бромид 616
(III) бромид 616
высокодисперсный 743
гексааквохрома(III) ацетат 629
— хлорид 620
гексагидрооксохромат(III) натрия 768
гексакарбамидохрома(III) хлорид 625
гексамминхрома(III) нитрат 621
— хлорид 621
гексахлороплюмбат аммония 359
гексацианохромат(III) калия 630
(III) гидрат окиси 618
глицинхром(III) 634
двубромистый 616
двуиодистый 616
двуфтористый (дифторид) 139
двухлористый 615
дигидроксогексаацетататотрихрома(III) ацетат 630
— хлорид 630
дипероксотриамминхром(IV) 637
дипиридинхромтетракарбонил 831
транс-дироданодиэтилендиамминхрома(III) роданид 624
дихлороаквотриамминхрома(III) хлорид 624
транс-дихлородиэтилендиаминхрома(III) хлорид 624
цис-дихлородиэтилендиаминхрома(III) хлорид 623
изополисоединения 776
(II) иодид 616
-калия оксалат 630
(III) ксантогенат 634
лютеонитрат 621
лютеохлорид 621
карбонил 826
-меди окись, активная 760
нитрид 619
окись гидратированная, гели 751
активная 741
пентапероксодихромат аммония 637
пентафенилхрома гидроокись 640
полифенилхромовые соединения 638
пурпуреохлорид 622
радиоактивный 798
родохлорид 625
силицид 856
(II) соли, растворы 628
(II) сульфат 628
сульфиды 619
тетрафенилхрома гидроокись 641
— иодид 641
тетрафторид 139
трехбромистый 616
трехфтористый (трифторид) 139
треххлористый 616
триамминхромтетроксид 638
триглицинохром(III) 634
три-2,2′-дипиридилхрома(I) перхлорат 626
три-2.2′-дипиридилхрома(II) перхлорат 626
трипиридинхромтрикарбонил 831
трифенилхрома гидроокись 642
— иодид 642
трихлоротриамминхром 633
трихлоротрипиридинхром 633
трихлоротриэтанолохром 633
триэтилендиаминхрома(III) роданид 622
— сульфат 622
фторохромат калия 636
(II) хлорид 615
(III) хлорид 616
хлорпентааквохрома(III) сульфат 620
—хлорид 620
хлоропентамминхрома(III) хлорид 622
хлорохромат калия 636
четырехфтористый 139
эритрохлорид 625
Хроматы
аммония, пентапероксодихромат 637
— тетрароданодианилинхромат (III) 632

Хроматы
изополихроматы 776
калия бихромат 637
— гексароданохромат(III) 630
— дихромат 637
— иодохромат 637
— тетрапероксихромат(V) 637
— тетрахромат 776
— триоксалатохромат 630
— хлорохромат 636
— фторохромат 636
— рубидия 635
— дихромат 635
— цезия 636
Хромил фтористый 140
— хлористый 635
2-Хромиты-12-молибдаты 786
Хромовая кислота, фторангидрид 140
Хромтетроксидтриаммин 638

Ц

Цезий
азид 451, 462
бихромат 636
ванадиевые квасцы 592
-ванадия(III) сульфат 592
гексахлороселеновокислый 216
гексахлоротеллурат 225
гексахлоротеллуровокислый 225
германид 464
гидрид 455
гидроокись 461
дибромид 159
дихлорбромид 158
дихлориодид 159
дихромат 636
карбонат 463
квасцы 448
марганцовые квасцы 671
-марганец(III) сульфат 671
окись 459
силицид 464
соединения с графитом 309
хлористый 446, 449
хромат 636
эннеахлороталлат(III) 412
Церий 520, 522
(IV)-аммония нитрат 532
двуокись 526
иодистый 516
(III) окись 526
(IV) окись 526
полиселенид 531
тетрафторид 136
трехфтористый (трифторид) 136
четырехфтористый 136
Цементит 688
Циан 321
бромистый 322
иодистый 321
хлористый 322
Цианистый водород 320
Циановая кислота 324
Циануровая кислота 324
Цинк 491
амальгама 861
-аммония сульфат 495
арсениды 497
ацетат 499
бромистый (бромид) 493
галогениды 491
гексавольфрамат 777
гидроксихлорид 492
гидроокись 493
гидрооксоцинкаты натрия 765
гидросульфит 203
гипосульфит 203
дитионат 203
изополивольфрамат 777
иодистый (иодид) 493
карбонат 498
моноцинкоформальдегидсульфоксилат 495
нитрид 496
окись активная 758
оксиметансульфиновокислый 495
ортофосфат 497
селенид 495, 816
сернистый 494
сульфат 491
сульфид 494
сульфофторид 500
тетрагидроксоцинкат натрия 766
тетрапероксомолибдат(VI) тетрааммминцинка 647
тетрароданомеркурат(II) 513
тетрахлороцинкат аммония 492
тетрацианоцинкат калия 500
формальдегидсульфоксилат 494
фосфиды 496
фтористый (фторид) 134
фторосиликат 500
хлористый (хлорид) 492
цианистый (цианид) 499
Цинкамид 496
Цинковая пыль 476
Цинкди-*изо*-амил 498
Цинкди-*н*-бутил 498
Цинкди-*н*-пропил 498
Цинкдиэтил 498
Циннабарит 508
Цирконий 539
(IV) бромид 555
гидрат перекиси 562
гидрид 545
двуокись 563
(IV) иодид 556
карбид 576
нитрид 571
окислы низшие 560
(IV) окись 563
оксихлорид 558
отделение от гафния 542
силицид 577, 856
соли, очистка 569
сульфаты 568
сульфиды 566
тетрафторид 137
фосфат 574
фосфиды 574
(IV) хлорид 555
хлорокись 558
четырехбромистый 555
четырехиодистый 556
четырехфтористый 137
четыреххлористый 555
Цирконил хлористый 559

Ш

Швейнфуртская зелень 473
Швейцера реактив 470
Шлиппе соль 301

Щ

Щавелевая кислота, динитрил 321
Щелочные металлы 446 сл.
азиды 462
алюминаты 769
антимониды 462
арсениды 462
висмутиды 462
германиды 464
гидриды 455
карбонаты 463
ниобаты 608
окиси 457
получение из минералов 446
свободные 449
силициды 464
соединения с графитом 309
танталаты 608
фосфиды 462
Щелочноземельные металлы 418 сл.
перхлораты 171

Э

Эрбий иодистый 516

ТЕХНИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Адсорбционноактивные вещества 736 сл.
Адсорбция, при получении люминофоров 806
Азот 60
  удаление из редких газов 64
Активирование угля 308
Алюминий, порошок, очистка 88
Аммиак 60
  жидкий, среда для реакций 67, 68, 187, 188, 214, 234, 254, 291, 481, 482, 504, 699, 701, 712
  — экстрагирование им 67, 233, 854
Ампулы
  вскрытие в вакууме 82
  для сплавов 847
Аппаратура, см. также Приборы и Установки лабораторные
  для получения соединений фтора 98
  сборка 9 сл.
Аргон 60
  очистка 64
Асбест
  палладированный 724
  платинированный 716
Ацетилен 60

Б

Баллоны для газов 60
Бани охлаждающие 36
Бареттеры 38
Бериллия окись спекшаяся 23
Блоки охлаждающие 36
Боденштейна капельная воронка 61
  — клапаны 50
  — манометр 47
Брикеты, изготовление 77
Бриске клапан 51
Бромоформ 74

В

Вакускоп 47
Вакуум высокий 44
Вакуумная установка 52
Вакуумная шаровая мельница 60
Вентили
  игольчатые 52
  набивка при работе с ClF_3 100
Весы для определения плотности газа 56
Витреозил 20
Вода
  наивысшей чистоты 26
  очистка для синтеза люминофоров 805
  перегонка 80, 81
Водород 60
Возгонка 70
  металлов, вакуумная 70
  — труднолетучих 71
  на пальцеобразный холодильник 71, 433 сл.
Воздух жидкий 35
Воск V 29
Вуда металл 862
Вымораживание 54
Высокоглиноземистая масса 22

Г

Газометры 65, 66
Газы 60
  высушивание 62
  защитные, введение в плавильные тигли 845
  измерение количества 65
  очистка 61
  плотность, определение 56
  редкие 64
  сжиженные 67
  — фракционирование 70
  скорость течения 65
  смеси, получение 66
  хранение запасов 65
Гальванометр контактный 39
Гелий, очистка 64
Глинозем спекшийся 23
Гомозил 17
Гриньяра реакция 356, 357, 365, 366, 498, 505, 510, 638

Д

Давление, измерение 45 сл.
Двуокись углерода твердая 35
Дестилляционная колонка
  Подбильняка 70
  с кольцами Рашига 70
Дюран 13

Ж

Жидкий воздух 35
Жидкости
  применяемые для разделения по удельному весу 74
  Туле 74

З

Замазки 15, 27
  бакелитовые 29
  для работы при высоких температурах 29
  из глицерина и свинцового глета 29
  — жидкого стекла 29
  — окиси цинка 29
  — хлорида серебра 29
  Кренига, для стекла 28
  необратимые 29
  обратимые 28
Золото
  получение из гальванических ванн 485
  — — обрезков (крецов) 485
  — — технических сплавов 485
  — — фотографических ванн 485
  регенерация остатков 485

И

Измельчение 59
  без доступа воздуха 850
Изоляция от действия воздуха 44
Изотенископ 76
Иод, регенерирование из отходов 149

К

Калий, сплавы с натрием 861
Кальций фтористый, материал для посуды 131
Капельная воронка Боденштейна 61
Катализаторы 585, 716, 721, 724, 736 сл.
Каталитическиактивные вещества 736 сл.
Кварц 20
Керамические массы
  применение 20 сл.
  свойства 20 сл.
Керамические материалы 16, 846
Киппа аппарат 61

Кислород 60
учет расхода при реакции 177
Клапаны
Боденштейна 50
Бриске 51
разбиваемые 51 сл.
ртутные Штока 49
Клейна раствор 74
Клеричи раствор 74
К-масса 21
Коксование 306
Колонки
дестилляционные 70
с «активной» медью 232
Контактные массы 585 сл.
Корунд 22
Краны 48
Криостаты 37
Кристаллы, выращивание 71, 72

Л

Лед сухой 35
Линдемана стекло 381
Липовица металл 862
Лихтенберга металл 862
Ловушки
вымораживающие 54
газовые 54

М

Магния окись спекшаяся 23
Манометры 45—47
Боденштейна 46
дифференциальные 65
Мак-Леода 47
Мозера 47
нагреваемые 76
нулевой 46
с кварцевой спиралью 77
Марквардта масса 21
Медь, «активная» 232
Мельница шаровая вакуумная 60
Металлические покрытия 749
Металлы
возгонка в вакууме 70
— труднолетучих 71
для лабораторных приборов 26
— сплавов, чистота 841
— тиглей 845
конденсация паров 749
Липовица 862
Лихтенберга 862
Ньютона 862
распыление электрическое 258, 749
соединение со стеклом 16
сплав Вуда 862
эвтектические смеси 862
электролитическое распыление 258, 749
Мозера манометр 47

Н

Навеска 842
Нагревание 848
Нагреватели электрические 30
Насосы
вакуумные 44, 45
Тёплера 52
Натрий, сплавы с калием 861
Нейтроны, получение, радиево-бериллиевый источник 797
Неон, очистка 64
Неплотности, обнаружение 48
Ньютона металл 862

О

Огнеупорные материалы 16
Озонатор 179
Окисно-керамические массы 18
Ошпанол 29
Осаждение без доступа воздуха 57
Охлаждающие смеси 35
Охлаждение 848
Очистка веществ 69, 805
без доступа воздуха 57

П

Перегонка 69, 852
в вакууме 70, 852
воды 80, 81
Перекристаллизация 55, 71
Печи
для нагревания под высоким давлением 849, 850
с внутренней спиралью 32
— вольфрамовыми трубками 34
— молибденовой проволокой 33
— проволочным элементом сопротивления 31
силитовые 33
с угольной трубкой 33
Пипетка для ртути 27
Пирекс 13
Пирометры излучения 43
Пифагора масса 22
Пицеин 28
Плавиковый шпат 98
Плавление
в ампулах 842
— тиглях 842
Платина
выделение из технических сплавов 485
переработка лабораторных остатков 715
регенерация из гальванических ванн 718
Платинирование гальваническое 717
Порошки, реакции взаимодействия 77
Посуда
внутренняя футеровка 17, 18
из плавикового шпата 98
— фтористого кальция 131
платиновая 716
— очистка 717
щелочеустойчивая 764
Прессформы 77
Приборы, см. также Аппаратура и Установки лабораторные
для возгонки в вакууме 70
— определения точки плавления 55, 56
для осаждения, очистки и отделения препаратов без доступа воздуха 58
— получения соединений фтора 98
— проведения реакций без доступа воздуха 57
— — реакций в жидком аммиаке 68
— разделений по удельному весу 75
— растворения и перекристаллизации 57
— фильтрования без доступа воздуха 59
платиновые 716
— очистка 717
стеклянные, очистка 14
Припой
для спаивания стекла 862
— — — с металлом 862
Пропан 60

Р

Радиево-бериллиевый источник нейтронов 797
Разделение веществ по удельному весу 73
Разрядная трубка 69
Разряды тихие 68
— тлеющие 68
Расплавы 75
Расстекловывание 17
Растворимость, пересчет данных 863
Растворители чистые 26
— сжиженные газы 67
Растворы тяжелые 73
Регуляторы температуры
биметаллические 39
основанные на расширении газов 39
с падающей дужкой 39
Редуктор
серебряный, наполнение 746
— регенерирование 746
Розе металл 862
Рорбаха раствор 74
Ротаметр 65
Ротозил 17
Ртуть, очистка 26

С

Серебрение 477
Серебро
очистка электролизом 475
получение из остатков 475
— — фотографических ванн 476
Серебряное зеркало 476
Сернистый ангидрид 60
Силлиманит 22
Силлимантин 21
Синтезы
термические 841
— при высоком давлении 849
Склянки промывные для газов 62

Смазки
апиезоновые 28
жировая Рамзея 28
не содержащие жиров 28
силиконовая 28
хлоростойкие 28
Смазочные вещества 27
Смеси охлаждающие 35
Сопротивления железоводородные 38
Сосуды для фтористоводородной кислоты, изготовление 94
— — хранения и переноса чувствительных к действию воздуха веществ 59
Спирта обезвоживание 26
Сплавы 29
легкоплавкие 862
термический синтез 841
электролитическое растворение 853
Стекло 10
кварцевое 11, 17
лабораторное 11
сорта 11, 12
состав 12
спаивание с металлами 16
стойкость 14
фтороустойчивое 98
Стеклодувные работы 10 сл.
Супракс 13
Супремакс 13
Сургуч белый 28
Сухой лед 35

Т

Температуры измерение 40
высокие 29
затвердевания, определение 76
низкие, измерение 40
плавления, определение 76
постоянные 40
Тензиэвдиометр 77
Тёплера насос 52
Термометры
газовые 40, 41
жидкостные 41
игольчатые 41
контактные 37
с нитью 41
сопротивления 42
тензиметрические 40, 41
Термопары 42, 76
Термостаты 37
для высоких температур 38
Тигли 844 сл.
графитовые 25
керамические 846
плавильные 842—844
— вскрытие в вакууме 846
— герметизация 845
Тихие разряды 68
Тлеющие разряды 68
Ториевая земля спекшаяся 24
Точка плавления, определение 76
Трубки
керамические, спаивание со стеклом 16
резиновые 16
стеклянные 10
— для фосфорного ангидрида 64
— соединения 15
— спаивание 10 сл.
фарфоровые, спаивание со стеклом 16
Шленка 59
Туле жидкость 74
Тяжелые жидкости 73, 74

У

Уголь 24
активирование 308
коксование 306
Установки лабораторные 9 сл.
вакуумная 52
для осаждения без доступа воздуха 58
— отделения веществ без доступа воздуха 56
— проведения реакций без доступа воздуха 57
— — — в жидком аммиаке 67
— фракционирования при низких температурах 56
— фторирования 108, 130, 144
монтаж 10
сборка 9 сл.
устранение неплотностей 48
Штока, универсальная вакуумная 53

Ф

Фарадея синтез 60, 574, 612
Фарфор 20, 21
Фильтрование без доступа воздуха 57
Фосфорный ангидрид, очистка 64
Фотореле 40
Фракционирование при низких температурах 56

Х

Хлор 60
Хлора двуокись, предосторожности при работе 162
Хлорная кислота, предосторожности при работе 170
Хлорный ангидрид, предосторожности при работе 163

Ц

Центрифугирование 91
Циркон спекшийся 22
Циркониевая земля спекшаяся 24

Ш

Шамот 20
Шаровая мельница вакуумная 60
Шленка трубка 59
Шлифы 15
Штативы 9, 10
Штока клапаны 49
универсальная вакуумная установка 53

Щ

Щелочи концентрированные, предосторожности при работе 765

Э

Экстрагирование жидким аммиаком 67, 233, 854
Электрографит 24
Электроды 69
платинирование 718
угольные 111
Электрическое распыление металлов 258, 749
Эфир абсолютный 26

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5
Предисловие к немецкому изданию 7
Глава I. Методы получения препаратов 9
Глава II. Элементы и соединения 79

1. Водород, дейтерий, вода 79
2. Перекись водорода 91
3. Фтор, фтористый водород 93
4. Соединения фтора 97
5. Хлор, бром, иод 147
6. Кислород, озон 177
7. Сера, селен, теллур 181
8. Азот 231
9. Фосфор 255
10. Мышьяк, сурьма, висмут 290
11. Углерод 306
12. Кремний, германий 328
13. Олово, свинец 347
14. Бор 369
15. Алюминий 383
16. Галлий, индий, таллий 395
17. Бериллий и шелочноземельные металлы 418
18. Щелочные металлы 446
19. Медь, серебро, золото 466
20. Цинк, кадмий, ртуть 491
21. Скандий, иттрий, редкоземельные металлы 514
22. Титан, цирконий, гафний, торий 533
23. Ванадий, ниобий, тантал 578
24. Хром, молибден, вольфрам, уран 614
25. Марганец 665
26. Рений 676
27. Железо 682
28. Кобальт, никель 694
29. Платиновые металлы 714

Глава III. Специальные группы веществ 736

1. Адсорбционно- и каталитическиактивные вещества 736
2. Гидроксосоли 763
3. Изо- и гетерополикислоты 773
4. Радиоактивные препараты 788
5. Люминофоры 805
6. Карбонилы и нитрозилы 826
7. Сплавы и интерметаллические соединения 841

Пересчет данных растворимости 863
Формульный указатель 864
Предметный указатель 875
Технический указатель 893

РУКОВОДСТВО ПО ПРЕПАРАТИВНОЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакторы *В. В. АРНОЛЬДОВ* и *В. А. ЗАХАРЬЕВСКИЙ*
Технический редактор *М. П. Грибова*

Художник *Н. А. Липин*
Корректоры *Е. Б. Марксон* и *А. А. Смирнова*

Сдано в производство 13/VIII 1956 г. Подписано к печати 27/XI 1956 г. Бумага 84×108¹/₁₆=28,0 бум. л. 91,8 печ. л.
Уч.-изд. л. 104,7. Изд. № 3/2424. Цена 76 р. 30 к. Заказ 479

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, Москва, Ново-Алексеевская, 52.

16-я типография Главполиграфпрома Министерства культуры СССР. Москва, Трехпрудный пер., д. 9.

ОПЕЧАТКИ

Страница	Колонка	Строка	Напечатано	Следует читать
39	Левая	30 сн.	0,5; 0,1 *а*	0,5; 0,2; 0,1 *а*
63	»	2-я графа табл. 14, 3 сн.	$2{,}10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
81	Правая	10 сн.	показателем	показателем 7
108	Левая	4 сн.	$D_{ж}^{-2}$	$D_{ж}^{-82}$
108	»	»	$D_{тв}^{-1\ 3}$	$D_{тв}^{-183}$
114	Правая	6 св.	$D_{ж}^{-5,9}$	$D_{ж}^{-45,9}$
132	Левая	4 сн.	$KF \cdot H_2O$	$KF \cdot 2H_2O$
136	»	25, 26 св.	затем в промывают и несколько раз выпаривают ее платиновой...	затем ее промывают и несколько раз выпаривают в платиновой...
138	»	8 св.	VF	VF_3
154	»	4 св.	I	V
165	Правая	12 св.	5HO	$5H_2O$
166	Левая	5 св.	14% $NaBrO \cdot 2H_2O$, 0,3%	14% $NaBr \cdot 2H_2O$, 3%
195	»	3 сн.	S O_{n-x}	S_nO_{n-x}
198	»	22 св.	150 *мл*	150 *г*
201	Правая	21 сн.	C_5^2h	C_{2h}^5
220	Левая	29 св.	$_2SeO_4$	H_2SeO_4
229	»	20 сн.	Cr (N O)$_3$	Cr $(NO_3)_3$
242	Правая	11 сн.	Na_2O_3	N_2O_3
243	»	20 сн.	N_2O	N_2O_5
294	»	26 сн.	AsJ_2	AsJ_3
302	»	9 св.	$+2BiBr_3$	$=2BiBr_3$
312	Левая	16 св.	S_2O^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
314	Правая	11 сн.	100 *л*	100 *г*
322	Левая	1 св.	0,0954	0,954
323	Правая	21 св.	$=KJ$	$+KJ$
324	»	21 сн.	$D_{ж}^{-\ 0}$	$D_{ж}^{-20}$
327	»	4 сн.	BaCS	$BaCS_3$
334	»	25 св.	Cl_{2n2+2}	Cl_{2n+2}
438	»	17 сн.	Sr $(NO)_3 \cdot 4H_2O$	Sr $(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
464	Левая	33 св.	Rb CO_3	Rb_2CO_3
469	»	17 сн.	394	—394
472	Правая	2, 3 св.	солянокислого гидроксиламина	хлористого гидроксиламмония
478	»	4 св.	Na_2S_2O	$Na_2S_2O_3$
498	»	21 сн.	D^{20} 1; 207	D^{20} 1,207
509	Левая	21 сн.	6 н. 10%-ного	6 н. (10%-ного)
515	»	8 сн.	HfO_2 0 8	HfO_2 0,8
517	Правая	10 сн.	$NH_4]$	NH_4Cl
522	Левая	3, 4 св.	электролива	электролиза
529	Правая	14 св.	$SiSO_4$	$SrSO_4$
539	Левая	5 св.	4210^{-6}	$42 \cdot 10^{-6}$
556	»	20 св.	$ThCl_4 8 \cdot H_2O$	$ThCl_4 \cdot 8H_2O$
560	Правая	21 сн.	Ti_2O	Ti_2O_3

Продолжение

Страница	Колонка	Строка	Напечатано	Следует читать
569	Правая	23 св.	$< 1‰ < 1‰ > 0{,}1‰ < < 0{,}01‰ < 0{,}001‰ < < 0{,}0001‰$	$> 1‰ < 1‰ < 0{,}1‰ < < 0{,}01‰ < 0{,}001‰ < < 0{,}0001‰$
573	»	29 св.	$TiP_{09,2}$	$TiP_{0,92}$
588	»	13 св.	$(=15)$ *г*	$(=15$ *г*$)$
632	»	17 сн.	KSCN	KSCN,
635	Левая	3 сн.	96,5°	— 96,5°
638	»	8 сн.	$D_3^5 - R3m$	$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$
658	»	30 св.	Выход 659	Выход
658	»	14 сн.	D^{25}	D_4^{25}
705	Правая	19 св.	D_4^2	D_4^{25}
728	Левая	22 сн.	SO^{2-}	SO_4^{2-}
729	Правая	11 св.	700°	760°
746	»	28 сн.	10^1 Å	10^4 Å
772	Левая	13 св.	C_{4h}^1	C_{4h}^4
787	»	13 сн.	$H_7[PV_{12}O_6 \cdot aq]$	$H_7[PV_{12}O_{36} \cdot aq]$
818	»	20 сн.	600 *м*	600 *мμ*