

НОРМАЛЬНЫЕ РУКОВОДСТВА ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

Ф. ТРЕДВЕЛЬ

ПРОФЕССОР АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ ЦУРИХСКОГО ПОЛИТЕХНИКУМА

КУРС
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В ДВУХ ТОМАХ

ТОМ I

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА . . . 1923 . . . ПЕТРОГРАД

НОРМАЛЬНЫЕ РУКОВОДСТВА ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

Ф. ТРЕДВЕЛЬ

ПРОФЕССОР АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ЦЮРИХСКОГО ПОЛИТЕХНИКУМА

КУРС
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В ДВУХ ТОМАХ

ТОМ I

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО А. С. КОМАРОВСКОГО

с предисловием к первому русскому изданию профессора М. Е. КОНОВАЛОВА

ТРЕТЬЕ РУССКОЕ ИЗДАНИЕ

под редакцией профессора Н. А. Шилова



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1923 ПЕТРОГРАД

Гиз. № 4117. Отпеч. 6.000 экз.
== „ПЕЧАТНЫЙ ДВОР“ ==
Типогр. Государств. Издат.
Петроград. Гатчинская, 26.

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ.

Свою хорошую книгу Тредвель назвал кратким учебником аналитической химии. При своих двух томах (небольших), конечно, этот «учебник» короче, напр., книги Фрезениуса; но это обстоятельство скорее является выгодным для русского издания. В русской химической литературе до сих пор не было такого достаточно полного руководства аналитической химии, которое не ограничивалось бы только примерами на качественный и количественный анализ, а обнимало бы в систематическом виде все главнейшие аналитические методы и давало бы описание открытия и количественного определения всех известных элементов и их минеральных соединений и притом по своим размерам было бы доступно для широкого круга занимающихся аналитической химией, т.-е. занимало бы середину между общеизвестными книгами Меншуткина и Фрезениуса.

В первом томе излагается качественный анализ, которому предшествует весьма полезное введение. В нем кратко описаны основные реакции, с которыми приходится иметь дело при анализе, изложены в удобопонятной и сжатой форме закон химического действия масс, ионная теория и дано общее понятие об исследовании сухим путем. Здесь же представлена таблица эквивалентных концентраций наиболее обыкновенных лабораторных реагентов.

Весьма целесообразно автор при каждом элементе перечисляет важнейшие формы его нахождения в природе, кратко характеризует его свойства и указывает главные окислы, определяющие формы его соединений. При каждом случае, далее, даны способы исследования не только мокрым, но и сухим путем. Наконец, в первом томе Тредвель дал очень полезное и удачно составленное приложение «Реакции некоторых (в сущности—большинства) редких металлов». Столь подробного аналитического обзора редких металлов совершенно нет на русском языке.

Предлагаемая книга, выдержавшая за границей несколько изданий, заслуживает в России широкого распространения во всех химических лабораториях. Это — одновременно и хороший учебник аналитической химии и справочная книга по ней в обычном лабораторном обиходе. Книга Тредвеля будет полезна всем, кому приходится иметь дело с химическим анализом — и в научных лабораториях и на фабриках и заводах и т. п.

М. Коновалов.

Киев, 24/VIII. 1904.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ.

Неоднократно обращались ко мне бывшие мои ученики с просьбой об издании лекций по аналитической химии, которые я, начиная с 1882 года, читаю в Цюрихском Политехникуме. За недостатком времени я разрешил в 1885 г. фрейеру политехников литографировать (в форме манускрипта) заметки одного из моих учеников. Радужный прием, который встретили эти литографированные тетрадки, сделал возможным появление второго издания в 1888 г. После того, как и это издание разошлось, я решил, подвергнув основательной обработке рукопись, выпустить последнюю в свет в виде предлагаемой в настоящее время читателю книги: «Краткое руководство по аналитической химии», представляющей собою несколько более подробное изложение моих лекций.

Небольшой труд этот предназначен не только для употребления в лаборатории, но и для самостоятельного изучения. При каждом элементе кратко перечисляются те минералы, в которых он встречается, кристаллические формы и отношения изоморфизма. Далее, расходясь со взглядом многих, я даю после предварительного объяснения реакций таблицы отделений металлов друг от друга. Эти наглядные таблицы, которыми я достигал во время моего преподавания наилучших результатов, дают возможность учащемуся быстро ориентироваться.

Особенно большое значение придается мною определению чувствительности отдельных реакций (см. стр. 30), потому что начинающему дается этим возможность на первых же порах ознакомиться с растворимостью важнейших солей, а также с простыми стехиометрическими вычислениями. Так, напр., приблизительная растворимость хлороплатината калия может быть легко вычислена на основании определения чувствительности реакции.

Найдено, что, когда 100 куб. с. раствора содержат 0·156 гр. калия, образование хлороплатината происходит при средней температуре лишь по прибавлении небольшого количества алкоголя и тотчас при весьма малом увеличении количества калия в растворе. Поэтому можно принять, что раствор с 0·156 гр. калия в 100 куб. с. воды насыщен хлороплатинатом; откуда количество последнего может быть вычислено:

$$K_2 : K_2PtCl_6 = 0·156 : X$$

$$78·3 : 485·8 = 0·156 : X$$

$$X = 0·97.$$

Отсюда следует, что 100 куб. с. воды при средней температуре растворяют 0·97 гр. K_2PtCl_6 , между тем как точные определения, сделанные при 20° С, дали величину в 1·12. Разница, составляющая около 12%, объясняется тем, что мы оперируем не при одной и той же температуре и не с чистым водным раствором. Последний всегда содержит избыток платинохлористоводородной кислоты, отчего растворимость хлороплатината уменьшается. Во всяком случае, получающиеся таким путем числа дают довольно удовлетворительные результаты при сравнении растворимости различных солей. На основании чувствительности реакции между калиевой солью и винной кислотой вычисляется растворимость винного камня, причем получается число, равное 0·38. Поэтому растворимость хлороплатината калия относится к таковой же винного камня, как 0·97 : 0·38; винный камень почти в три раза труднее растворим, чем хлороплатинат.

Рамки предлагаемого руководства заставили меня исключить из него микрохимический способ открытия отдельных элементов. Я тем более мог это сделать, что прекрасный труд Г. Беренса «Anleitung zur mikrochemischen Analyse» представляет собою выдающееся в этой области руководство.

Выпуская в свет первую часть своего небольшого труда, я прошу товарищей не отказать мне в указании ошибок и недостатков, могущих встретиться в этом руководстве.

Цюрих, 29 апреля 1899 г.

Автор.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ.

При обработке четвертого издания этого руководства, насколько позволяли размеры его, были приняты во внимание новейшие работы и более полно указаны литературные источники.

Структурные формулы, хотя они занимают несколько много места, сохранены, потому что, на мой взгляд, они легче запечатлеваются в памяти. Во всем остальном материал изложен мною, по возможности, сжато.

Считаю своим долгом поблагодарить проф. Е. Констама и проф. Р. Лоренца за их советы при переработке физико-химической части, а также проф. Керера (Штуттгарт) за некоторые ценные предложения.

Цюрих, октябрь 1905 г.

Автор.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ.

Пятое издание, за исключением некоторых добавлений, оставлено без изменений.

Цюрих, март 1907 г.

Автор.

СОДЕРЖАНИЕ I ТОМА.

ОБЩАЯ ЧАСТЬ.

	Стр.
Качественный и количественный анализ	1
Реакции мокрым путем	1
Закон химического действия масс	8
Теория электролитической диссоциации	10
Уменьшение растворимости осадков	13
Открытие кислот и оснований	18
Гидролиз	19
Реакция сухим путем	23
Распределение металлов по группам	32
Концентрация реактивных растворов	32

Реакции металлов (катионов).

Группа V (щелочи).

Калий	39
Натрий	42
Аммоний	46
Магний	50
Отделение друг от друга металлов V группы	54

Группа IV (щелочно-земельные металлы).

Кальций	56
Стронций	69
Барий	60
Отделение друг от друга металлов IV группы	63
Спектральный анализ	65

Группа III.

Алюминий	69
Хром	74
Железо	86
Уран	99
Титан	102
Отделение друг от друга железа, алюминия, хрома и урана	106
Марганец	115
Никкель	118
Кобальт	123
Цинк	129
Отделение марганца, никкеля, кобальта и цинка	132
Отделение друг от друга всех членов III группы	134, 135, 136

Группа II.

Ртуть	Стр. 133
Свинец	144
Висмут	150
Медь	155
Кадмий	162
Отделение Hg, Pb, Bi и Cd от предыдущих групп и друг от друга	165
Мышьяк	166
Сурьма	184
Олово	193
Золото	204
Отделение сульфокислот от сульфосоединений и друг от друга	208 209
Платина	212

Группа I.

Серебро	216
Ртуть (соединения закиси ртути)	219
Свинец	219
Отделение друг от друга металлов I группы	219

Реакции металлоидов (анионов)

Распределение кислот по группам	220
---	-----

Группа I.

Хлористоводородная кислота	222
Хлор	228
Хлорноватистая кислота	231
Бромистоводородная кислота	233
Бром	235
Иодистоводородная кислота	236
Иод	239
Открытие HCl, HBr и HI при их совместном присутствии	241
Цианистоводородная (сциперидистоводородная) кислота	242
Циан (сциперид)	248
Железистосциперидистоводородная кислота	249
Железосциперидистоводородная кислота	251
Серосциперидистоводородная (роданистоводородная) кислота	254

Группа II.

Азотистая кислота	256
Сероводородная кислота	260
Сера	264
Уксусная кислота	266
Циановая кислота	268
Фосфорноватистая кислота	269

Группа III.

Сернистая кислота	271
Угльная кислота	275
Борная кислота	278
Щавелевая кислота	281
Винная кислота	283
Лимонная кислота	286
Фосфористая кислота	287
Метафосфорная кислота	290
Пирофосфорная кислота	291
Иодоватая кислота	292

Группа IV.

	Стр.
Фосфорная кислота	294
Фосфор	298
Мышьяковистая кислота	299
Мышьяковая кислота	299
Хромовая кислота	299
Серноватистая кислота	299
Открытие сернистой и серноватистой кислот в присутствии сероводорода	302

Группа V.

Азотная кислота	303
Открытие азотной кислоты в присутствии азотистой	307
Хлорноватая кислота	308
Открытие хлористоводородной, азотной и хлорноватой кислот при совместном их присутствии	309
Хлорная кислота	310
Надсерная кислота	311

Группа VI.

Серная кислота	312
Фтористоводородная кислота	314
Кремнефтористоводородная кислота	319

Группа VII.

Кремневая кислота	320
Силикаты (разложение их)	320
Кремний	327

II ЧАСТЬ (ХОД АНАЛИЗА).

Анализ твердых неметаллических веществ	334
Предварительное испытание	334
Растворение пробы	340
Таблица растворимости солей	340
Методы разложения	344
Открытие металлов (катионов)	350
Открытие отрицательных элементов (анионов)	361
Анализ металлических сплавов	366
Анализ жидкостей	367

Приложение. Реакции некоторых редких металлов.

Группа V. Щелочи.

Цезий	373
Рубидий	374
Литий	374
Открытие цезия, рубидия и лития в присутствии калия и натрия	376

Группа III.

Бериллий	377
Цирконий	379
Торий	382
Иттрий	383
Эрбий	383
Церий	385
Лантан	388

	Стр.
Двудимпй	389
Отделение друг от друга гадолинитовых и церитовых земель (анализ гадолинита)	394
Таптал	396
Нюбий	397

Группа II.

Таллий	400
Вападий	402
Молибден	405
Вольфрам	407
Селен	409
Теллур	412
Палладий	414
Родий	417
Осмий	419
Рутений	421
Иридий	422
Отделение платиновых металлов друг от друга	426

Алфавитный указатель.

Таблица атомных весов.

Спектральная таблица.



АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

	Стр.		Стр.
Авгит	50	Бромистоводородная кислота	233
Агат	321	Бром (свободный)	235
Адуляр	39	» открытие в неэтролитах	235
Азбест	50	Брукит	102
Азот, открытие в органических ве-		Бруцни, реактив	306
ществях	248	Буцит	50
Азотная кислота	256	Буа	43
» » открытие по		Бунзенит	119
способу P. Griess'a	259	Белая свинцовая руда (церуссит)	144
Азотная кислота	303	Белый никкелевый колчедан	118
» » открытие в при-		Валентинит	184
сутствии HClO_3 и HCl	309	Ванадин	402
Азотная кислота, открытие в при-		Ванадинит	402
сутствии азотистой	307	Ванадиевая кислота	402
Аллотропические модификации	265	Вивашит	86
Алланит	385	Винная кислота	283
Алюминий	69	» » растворимость со-	
Алюнит	69	лей	283
Альбит	43	Висмут	150
Амьгдалит	243	Висмутовый блеск	150
Аммоний	46	Висмутовая охра	150
Анализ	1	Висмутовый шпат	150
Анализ	11, 220	Витерит	56, 60
Анализ	102	Волосистый колчедан	119
Ангидрит	56	Вольфрам	407
Англезит	56	Вольфрамит	407
Анионы	11, 220	Вульфенит	144, 407
Аннабергит	119	Гадолинит	332
Апатит	56	» анализ	394
Арагонит	56	Гадолинитовые земельные металлы	333
Аррениус	10	Газовая вода	243
Атакамит	155	Галенит	144
Ацетаты	266	Галоиды, открытие HCl , HBr и HI	
Ацетон	267	при совместном их присутствии	241
Барий	60	Гальмей	129
Барит	60	Гарниерит	119
Бензойный альдегид	243	Гаусманит	165
Бериллий	377	Геллантин	220
Берилл	377	Гематит	86
Берлинская лазурь	91	Герсдорфит	118
Берцелланит	400, 409	Гялит	321
Блеклая руда	216	Гидрогель	70
Blotzmann, реактивы	32	Гидрозоль	70
Боксит	69	Гидролиз	19
Бораты (соли борной кислоты),		Гипохлориты (соли хлорноватистой	
растворимость	279	кислоты), растворимость	231
Борная кислота	278	Глина	69
Браунит	105	Горный хрусталь	321
Брейтгауптит	119		

	Стр.		Стр.
Горькая соль	50	Карналит	50
Грезвокит	162	Карнонит	99, 402
Гэтит	86	Касситерит	193, 379
Гюберит	407	Квартц	374
Диаспор	69, 86	Квартц	321
Дидимий	385, 389	Кизерит	50
Диссоциация	8	Киноварь	133
Дифениламин, реактив	306	Кислоты, разделение по группам	220
Дипина	248	» открытие их	361
Доломит	56, 56	Клаудетит	166
Железо	86	Клапрот (Klaprot)	99
» соединения закиси	87	Клаусталлит	409
» » окиси	93	Кобальт	123
Железистоспериодитоводородная кислота, реакции солей	249	Кобальтовый блеск	123
Железоспериодитоводородная кислота, реакции солей	252	Кобальтовый цвет	123
Жировик	50	Коллоидальные вещества	70
Закон действия масс	8	Колорадоит	412
Зеленая свинцовая руда	144	Корунд	69
Земельные металлы (редкие), обзор реакций	390	» разложение (переведение в растворимое состояние)	74
Золото	204	Красная медная руда	155
» открытие незначительных количеств в сплавах и рудах	210	Кремневая кислота	320
Иодиды, растворимость	237	Кремневый скелет	327
Иодитоводородная кислота	236	Кремнефтористоводород. кислота	319
Иодноватая кислота	292	Кремнистая цинковая руда	129
Иодноватокислые соли, растворимость	292	Кремний	327
Иодный крахмал	240	Кренцрит	412
Иод (свободный)	239	Крокоит	74
» открытие в неэлектролитах	239	Крукезит	400
Ионная теория	10	Ксантогеновые соединения	160
Изатин	229	Ксантогеновокислый натрий, реактив	160
Изумруд, см. смарагд	377	Куприт	155
Ильменит	102	Куркума	19
Индиго	229	Лакмод	19
Индикаторы	19	Лакмус	19
Иридий	422	Лаксманит	74
Иттрий	383	Лантап	385, 388
Иттротанталит	383	Лейкофан	377
Кадмий	162	Лейлингит	166
Какодил, окись	267	Левдолит	374
Калаверит	412	Лербахит	409
Калильная трубка	334	Ливигит	99
Калий	39	Лимонит	86
» открытие, реакция Карпо (Сапо)	41	Лимонная кислота	286
» надуглекислая соль	118	» » растворимость солей	286
» надгермоксислая соль	311	Листоватая руда	204
» пиросурьмянокислый (реактив)	191	Литий	374
» тартрат (кислый)	283	Литиевые источники	375
Кальций	56	Луговая железная руда	86
» азотистый	59	Магнезит	50
» фосфористый	59	Магнезиальная смесь	295
» карбид	58	Магний	50
Кальцит	56	Магнитный железняк	86
Каменная соль	39, 42	Малахит	155
Каолин	69	Манганит	105
Карбонаты, растворимость	276	Манганиты	108
		Марганец	105
		» соединения закиси	109
		Марганцовистая кислота	114
		Марганцовая кислота	115

	Стр.		Стр.
Марказит	86	Никкель	118
Мелниофал	377	Никкелевый цвет	119
Металлоиды	220	Никкелево-мышьяковый колчедан	118
Металлы, общая таблица для от- крытия	348	Никкеллин	119
Метаоловянная кислота	200	Нлобий	389, 397
Метафосфорная кислота	290	Нлобит	396
» » раствор- мость солей	290	Нитраты, растворимость	304
Метиленовая снль	263	Нитриты, растворимость	257
Метилоранж	18, 220	Нитроза	257
Миллерит	119	Нитрозил, хлористый	224
Миметезит	166	» сернокислый	257
Миспикель	166	Нитрозо-хлорная платина	214
Молибден	405	Нумеит	119
Молибденовокислый аммоний	174	Окисленне	3
Монацит	382	Оливни	50
Монотроппя	265	» группа	50
Монтгеллит	50	Олово	193
Морская пенка	50	» соединения закиси	194
Моттраит	402	» соединения окиси	197
Муравьиная кислота	243	» а-соединения окиси	198
Мусковит	69	» б-с ед. нещия окиси	200
Мышьяк	166	» в-хлорное	201
» открытие в обоях	180	Оловянная кислота	198
» реакция Марша	179	Оловянный камень	193
» реакция Рейша	183	Оловянная соль	194
» реакция Gutzeit'a (Гут цейта)	182	Ошофрит	409
» реакция Bettendorff'a	171	Опал, водный	321
» соединения трехокиси	167	Органические вещества, открытие в них галлоидов, серы и т. п.	223, 235, 239, 248, 264
» соединения пятиокиси	171	Оргит	385
Мышьяковая кислота	172	Ортоклаз	69
Мышьяковистая кислота	168	Осмий	419
Мышьяковистое железо	166	Осмевая кислота	419
Мышьяковистый никкель	119	Отделение пяти групп металлов друг от друга	348
Мышьяковистый водород	176	» металлов группы I	352
Мышьяковый колчедан	166	» металлов группы II	354
Мышьяковый цвет	166	» металлов группы III 356, 358	358
Мышьяково-серебряная обманка	166	» металлов группы IV	359
Медь	155	» металлов группы V	360
» соли закиси	156	» золота от платины	216
» соли окиси	158	» п атиновых металлов	
» ксантогеновокислая соль за- киси	160	друг от друга	426
» ксантогеновокислая соль окиси	160	» церитовых металлов	394
Медная лагузь	155	Паладий	414
Медно-висмутовый блеск	150	Палладодиамиа, хлористый	416
Медный блеск	155	Палладозамин, хлористый	416
Медный колчедан	155	Перекись водорода	3, 44
Мегнагит	412	Перл (шарик) буры	26, 280
Надсерная кислота	311	Перл фосфорной соли	298
Наждак	69	Перовскит	102
Натрий	42	Петалит	374
» перекись	43	Пирит	86
» хлористый	42	Пиролоэпит	105
Натрит	43	Пироморфит	56, 144
Науманнит	409	Пиросурмянокислый калий, реактив	191
Ньюанскит	415	Пиросернокислый калий, сплавле- ние с ним	73
Неодимий	385, 389	Пирофосфорная кислота	291
Несслера реактив	47	» » солп	291
		Пирохлор	382

	Стр.
Письменная руда	204
Плави́ковая кислота	214
Плави́ковый шпат	314
Плавкость	25
Пламя	24
Платина	212
» этилен-хлористая	215
Платиновые металлы	414
Платинохлористоводородная кп-слота, реактив	214
Платнерит	379
Поваренная соль	42
Пов ллит	405
Полевой шпат	39, 43
Поланит	105
Поташ	39
Празеодимий	385, 389
Предварительное испытание	334, 338
Приваждение растворимости	16
Разложение, способы	344
Растворимости, таблица	340
Растворы, анализ	367
Рвотный камень	187
Реактив	1
Реактивы, концентрация раство-ров	33
Реакция	1
Реакции мокрым путем	1
Реакции сухим путем	23
Реакции в пламени	26
Рейнит	407
Ринманова зелень	132
Роговая обманка	50
Роговое серебро	216
Роданистоводородная кислота	254
Родий	417
Ртуть	133
» соли закиси	142
» соли окиси	137
Рубидий	374
Рубин	69
Рутений	421
Рутит	102
Sainte-Claire Deville	8
Самарскит	99
Сапфир	69
Свинец	144
Свинцовый блеск	144
Свинцовый сахар	266
Светильный газ, состав	23, 24
Сегнетова соль	283
Селен	409
» открытие селена в серной кислоте по Драгендорфу	411
Селенистая кислота	410
Селеновая кислота	411
Селитра	39
Сенармовит	184
Серебро	216
Серебряный блеск	216
Серпентин	50
Сидерит	56, 86

	Стр.
Спиркаты, растворимые в воде	322
» нерастворимые в воде	324
» разложные	324
Сильванит	412
Сильнии	39
Сиперодистоводородная кислота	242
Синильная кислота	242
Скунерудит	123
Слюда	39, 69
Соли, таблица растворимости	340
Соляная кислота	222
Спектральный анализ	65
Спектроскоп	65
» карманный	68
Спектр пламени	67
» и "к"	67
» поглощения	68
Сплавы, анализ	366
Слав Деварда	6
Стибнит	184
Строцианит	59
Строций	59
Сульфаты, растворимость	319
Сульфиды, растворимость	261
Сульфиты, растворимость	271
Сурьма	184
» соединения трюхокси	185
» соединения пятаокси	189
Сурьяная обманка	184
Сурьянистый никкель	119
Сурьяно-никкелевый блеск	118
Сурьяно-серебряная обманка	216
Сфен	102
Сыссерскит	415
Сера	264
Серная кислота	312
» растворимость со-лей	313
Серная печень, реакция на нее	263
Сернистая кислота	271
» растворимость солей	271
Сернистоводородная кислота	260
» растворимость солей	261
Серноватистая кислота	299
» растворимость солей	300
Серноватистая кислота, отделение от сернистой и сернистоводо-родной кислот	302
Сернисто- и серноватистокислые соли щелочно-земельных метал-лов, растворимость их	302
Сероводород, открытие по E. Fi-scher'y	263
Сероцианстоводородная кислота	254
Таллий	400
Тальк	50
Тантал	389, 396
Тапгалит	396
Теллур	412

	Стр.
Теллуристая кислота	413
Теллуровая кислота	414
Теллуристое серебро	412
Температура плавления некоторых металлов	26
Тенарова сплав	74
Термонарит	43
Тессеральный колчедан	123
Тиосерная кислота (см. серноватистая)	299
Тимавит	409
Тинкал	43, 278
Титан	102
Титанит	102
Торий	382
Тремолит	50
Трона	43
Угольная кислота	275
» » соли (см. карбонаты)	276
Уксусная кислота	266
Уксусный эфир	267
Ульманит	118
Уран	99
Уранил. соединения	99
Уранит	99
Урановая смоляная руда	99
Фелингов раствор	158
Ферберит	407
Фосфор	293
» открытие в железе и стали	296
Фосфористая кислота	287
» » растворимость солей	288
Фосфорная кислота	294
Фосфорноватистая кислота	269
Фтористые металлы, разложение	319
» » растворимость	315
Фтористоводородная кислота	314
Фторит	56
Фтор	314
Фульгуратор	67
Халцедон	321
Хлоантит	118
Хлор (свободный)	228
Хлор, открытие в неэлектролитах	227
Хлор, открытие в силикатах	324
Хлориды, растворимость	221
Хлористоводородная кислота	222
Хлорная кислота	310
Хлорноватая кислота	308
» » открытие в присутствии HNO_3 и HCl	309
Хлорноватистая кислота	228, 231
Ход анализа	333

	Стр.
Хризоберилл	377
Хром	74
» соединения закиси	75
» соединения окиси	76
» соединения трехокиси	78
» перекиси	75, 82
Хромит (хромистый железняк)	74
Царская водка	224
Цезий	373
Целестин	59
Церий	385
» соединения закиси	385
» соединения окиси	386
Церит	385
Церитовые металлы	385
Церуссит	144
Цианаты	268
Цианистоводородная кислота	242
» » открытие ее в присутствии железистоспиродистого калия	251
Циановая кислота	268
Циановые комплексные соли 90, 91, 92	97
Циановые соединения, разложение	242
Цинк	129
Цинковая обманка	129
Цинковый шпат	379
Цирконий	379
Циркон	286
Цитраты (см. лимоннокислые соли)	286
Чилийская селитра	43
Чувствительность реакций	32
Щедева медная руда	407
Щедева свинцовая руда	407
Щедеит	407
Шпейсовый кобальт	123
Шпинель	50
Щавелевая кислота	231
Щавелевокислые соли, растворимость	282
Щелочные металлы	38
» » открытие в присутствии магния	54
Щелочные металлы открытие в силикатах	377
Щелочно-земельные металлы	55
Эвклаз	377
Эвстатит	50
Эрбий	383
Этилкантогендисульфид	160
Эйкарит	409
Эйксенит	3-2
Эпаптитропия	265
Яшма	421

Международные атомные веса.

на 1917 год.

$O = 16.00$

($H = 1.008$)

Азот	N	14.01	Неон	Ne	20.2
Алюминий	Al	27.1	Никкель	Ni	56.8
Аргон	A	39.9	Нюбий	Nb	93.5
Барий	Ba	137.4	Олово	Sn	118.7
Бериллий	Be	9.1	Осмий	Os	191
Бор	B	11.0	Палладий	Pd	106.7
Бром	Br	79.92	Платина	Pt	195.2
Ванадий	V	51.0	Празеодимий	Pr	140.9
Висмут	Bi	208.0	Радий	Ra	226
Водород	H	1.008	Родий	Rh	103.0
Вольфрам	W	184.0	Ртуть	Hg	200.6
Гадолиний	Gd	157.3	Рубидий	Rb	85.5
Галлий	Ga	70	Рутений	Ru	101.7
Германий	Ge	72.5	Самарий	Sa	150.3
Железо	Fe	55.84	Свинец	Pb	207.2
Золото	Au	197.2	Селен	Se	79.2
Индий	In	114.8	Серебро	Ag	107.88
Иридий	Ir	193.1	Скандий	Sc	44.1
Иттербий	Yb	173.5	Стронций	Sr	87.6
Иттрий	Y	88.7	Сурьма	Sb	120.2
Иод	I	126.92	Сера	S	32.06
Кадмий	Cd	112.4	Таллий	Tl	204
Калий	K	39.1	Тантал	Ta	181.5
Кальций	Ca	40.07	Теллур	Te	127.5
Кислород	O	16.00	Тербий	Tb	159
Кобальт	Co	58.97	Титан	Ti	48.1
Кремний	Si	28.3	Торий	Th	232.4
Криптон	Kr	82.9	Тулий (?)	Tu	168.5
Ксенон	X	130.2	Углерод	C	12.00
Лантан	La	138.9	Уран	U	238.2
Литий	Li	6.94	Фосфор	P	31.04
Магний	Mg	24.32	Фтор	F	19.0
Марганец	Mn	55.0	Хлор	Cl	35.46
Молибден	Mo	96.0	Хром	Cr	52.0
Мышьяк	As	75.0	Цезий	Cs	132.81
Медь	Cu	63.6	Церий	Ce	140.25
Натрий	Na	23.0	Цинк	Zn	65.37
Неодимий	Nd	144.3	Цирконий	Zr	90.6
			Эрбий	Er	167.7

ЧАСТЬ I.



ОБЩАЯ ЧАСТЬ И РЕАКЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.

Под химическим анализом подразумевают все те приемы, которые употребляются для разложения какого-либо химического соединения или смеси таких соединений на их составные части (элементы или группы элементов). Химический анализ подразделяется на качественный и количественный.

Качественный анализ дает нам возможность изучить элементарный состав какого-либо тела и разложение его на составные части.

Количественный же анализ — те весовые отношения, в которых находятся элементы в соединении или в смеси из нескольких соединений.

Для распознавания какого-нибудь тела мы большей частью переводим его в новое соединение с ясно выраженными свойствами при помощи вещества, природа которого нам уже известна. Такое превращение мы называем химической реакцией; вещество же, вызывающее последнюю, — реактивом.

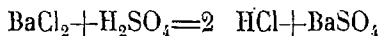
Различают реакции мокрым и сухим путем.

I. Реакции мокрым путем.

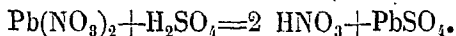
В качественном анализе применяются только те реакции, которые легко воспринимаются нашими чувствами. Момент появления реакции большей частью узнается:

- a) по образованию осадка,
- b) по изменению окраски или
- c) по выделению газов.

Осадок появляется всегда в тех случаях, когда при химическом взаимодействии образуется нерастворимое тело. Если, напр., к раствору бариевой соли прибавить разбавленной серной кислоты, то образуется белый порошкообразный осадок сернокислого бария:



Но и растворимые соли свинца с разбавленной серной кислотой также дают белый порошкообразный осадок:

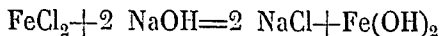


Поэтому серная кислота служит реактивом на бариевые и свинцовые соединения. Чтобы решить вопрос, представляет ли собою образовавшийся осадок сернокислый барий или сернокислый свинец, необхо-

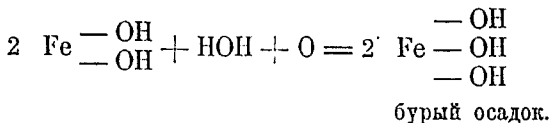
димо дальнейшее исследование, так как оба эти соединения по внешнему виду тождественны. Дальнейшее исследование показывает, что они относятся весьма различно к нагреванию на угле в присутствии соды: сернокислый свинец восстанавливается при этом до металла, сернокислый же барий превращается в углекислый.

Пример этот показывает, что, при определении какого-либо тела, нельзя довольствоваться только одной реакцией; необходимо еще констатировать его присутствие при помощи поверочных реакций.

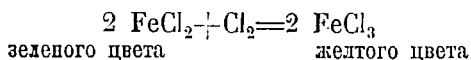
Если к хлористому железу, полученному путем растворения металлического железа в соляной кислоте, прибавить едкого натра, то образуется зеленовато-белый осадок гидрата закиси железа:



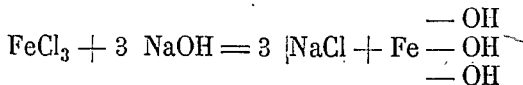
который при стоянии на воздухе становится постепенно зеленым, затем темно-зеленым, почти черным и, наконец, бурым, так как под влиянием кислорода воздуха он переходит в высший окисел—в гидрат окиси железа:



Если к хлористому железу, веществу зеленого цвета, прилить хлорной воды, то произойдет изменение в окраске, так как соль закиси окислится в соль окиси:



От прибавления едкого натра к получившемуся желтому раствору тотчас образуется бурый осадок гидрата окиси железа:

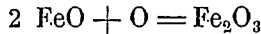


Таким образом едкий натр является общим реактивом для солей закиси и окиси железа, и, хотя оба осадка заметно отличаются друг от друга и поверочная реакция кажется поэтому излишней, тем не менее мы ее рекомендуем для большей уверенности всякому начинающему аналитику.

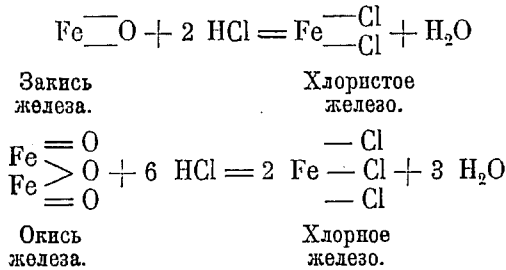
Мы видели, что хлористое железо, вещество зеленого цвета, от прибавления хлорной воды, превратилось в соль окиси железа, вещество желтого цвета, и момент появления реакции мы узнали по изменению окраски. Цветовые реакции мокрым путем получаются весьма часто вследствие окисления, как в вышеупомянутом случае, но они могут также получаться и вследствие восстановления.

Нам постоянно придется иметь дело с окислением и восстановлением, поэтому мы теперь же вкратце поговорим о наиболее часто употребляемых методах для этих процессов.

Окисление. Под окислением, в более тесном смысле этого слова, понимают превращение какого-либо соединения менее богатого кислородом в более богатое. Закись железа при прокаливании на воздухе переходит в окись:



Если оба окисла растворить в соляной кислоте, то закись железа превратится в хлористое, а окись в хлорное железо:

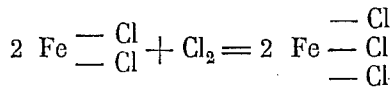


Но так как хлористое железо, образующееся из закиси, дает легко, при прибавлении хлора, хлорное железо, которое получается из окиси, то и этот процесс перехода хлористого железа в хлорное также называют окислением, хотя кислород здесь и не участвует.

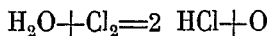
Наиболее часто употребляемые окислители суть:

1. Галоиды,
2. Азотная кислота,
3. Перекись водорода,
4. Марганцовокислый калий,
5. Двухромовокислый калий.

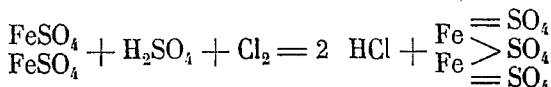
1. Окисляющее действие галоидов основано или на прямом соединении их:



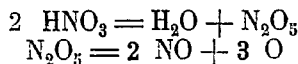
или же галоид в присутствии воды разлагает последнюю, образуя хлорноводородную кислоту и освобождая кислород:



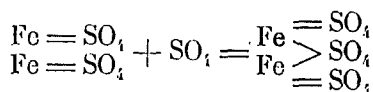
Так, окисление солей закиси железа хлорной водой происходит по уравнению:



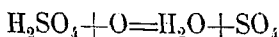
2. Окисление азотной кислотой основано на отщеплении ангидрида азотной кислоты, который затем распадается на окись азота и кислород:



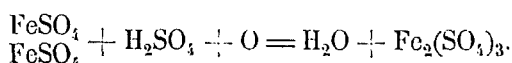
Так, желая, например, сернокислую соль закиси железа перевести в сернокислую соль окиси посредством азотной кислоты, мы должны к 2FeSO_4 присоединить группу SO_4 .



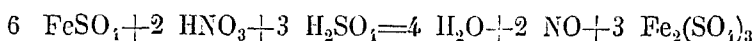
Необходимую для этого группу SO_4 мы получаем из прибавляемой к раствору серной кислоты, путем окисления водородных атомов последней:



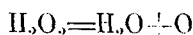
Поэтому реакция выразилась бы в простейшей форме следующим уравнением:



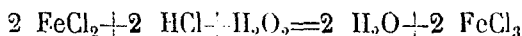
Но так как мы производим окисление азотной кислотой, освобождающей 3 атома кислорода, то действительный процесс выразится уравнением:



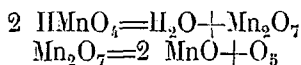
3. Окислительное действие перекиси водорода основано на распаде последней на воду и кислород:



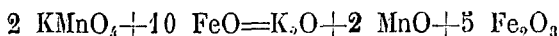
например:



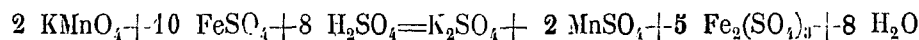
4. Окисление марганцовой кислотой обуславливается отщеплением ангидрида, распадающегося затем на закись марганца и кислород:



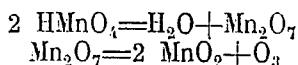
Если к кислому бесцветному раствору сернокислой соли закиси железа прибавлять по каплям интенсивно окрашенный раствор марганцовокислого калия, то красный цвет при помешивании моментально исчезает, и так происходит до тех пор, пока вся соль закиси железа не будет превращена в соль окиси. Признаком полного окисления соли закиси железа и будет служить тот момент, когда окраска уже не исчезнет. Происходящая при этом реакция может быть наиболее просто представлена следующим схематическим уравнением:



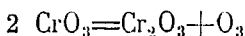
Но при этом необходимо присутствие достаточного количества кислоты, чтобы растворить образующиеся окислы, и действительный процесс выразится поэтому следующим равенством:



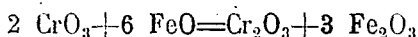
В щелочном растворе реакция протекает иначе: марганцовая кислота освобождает три атома кислорода и восстанавливается только до MnO_2 :



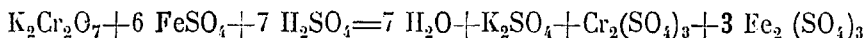
5. Окисление хромовой кислотой основано на распадении оранжево-красного ангидрида хромовой кислоты на кислород и зеленую окись хрома:



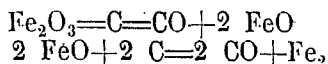
Так, соли закиси железа в кислом растворе на холоду тотчас окисляются хромовой кислотой в соли окиси железа:



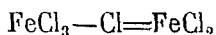
Для окисления хромовой кислотой пользуются двуххромовокислым калием и какой-либо минеральной кислотой, прибавляемой с целью выделения свободной хромовой кислоты и растворения образующихся окислов. Окисление сернистой соли закиси железа в сернокислую соль окиси железа, выразится следующим уравнением:



Восстановление. Под восстановлением, в более тесном смысле этого слова, мы понимаем превращение соединения более богатого кислородом в более бедное или же совсем не содержащее кислорода. Окись железа при прокаливании с углем переходит сначала в закись железа и, наконец, в металлическое железо:



Восстановлением называют также превращение производного высшего окисла в таковое же низшего, как, например, превращение хлорного железа в хлористое путем отщепления хлора:

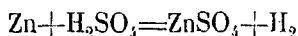


Наиболее употребительные восстановители суть:

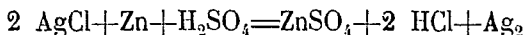
1. Водород в момент выделения,
2. Сернистая кислота,
3. Сернистый водород,
4. Хлористое олово,
5. Иодистый водород.

1. Восстановление посредством водорода в момент выделения производится в **кислых** и **щелочных** растворах.

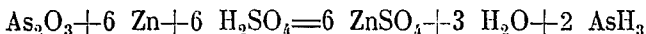
а) В кислом растворе посредством цинка и т. п.



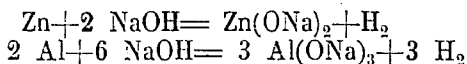
Так, напр., хлористое серебро легко восстанавливается до металла:



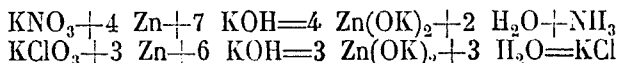
а мышьяковистая кислота превращается в мышьяковистый водород:



б) В щелочном растворе посредством цинка, алюминия, амальгамы, натрия или, что еще лучше, посредством сплава Devard'a, состоящего из 50 частей меди, 5 ч. цинка и 45 ч. алюминия. Сплав этот настолько хрупок, что его без труда можно растереть в ступке в порошок, что облегчает употребление его в небольших количествах. И в данном случае восстановление обуславливается водородом в момент его выделения:

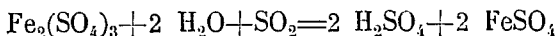


При употреблении Декардовского сплава выступает на сцену еще и электрическое действие, вследствие чего реакция оканчивается скорее, нежели в случаях применения одного цинка или алюминия. Соли азотной и хлорноватой кислот восстанавливаются этим сплавом в течение немногих минут в присутствии только нескольких капель раствора едкого кали или натра; восстановление это удается и в нейтральной среде, но требует значительно больше времени:

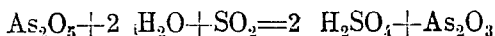


2. Восстановление посредством сернистой кислоты производится в умеренно кислом растворе; оно основано на том, что SO_2 , путем присоединения кислорода, легко переходит в SO_3 : $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$; последний же дает с водой серную кислоту.

Соли окиси железа легко восстанавливаются этим реактивом:

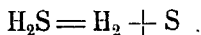


Точно также посредством SO_2 вполне восстанавливаются мышьяковая кислота и многие другие вещества:



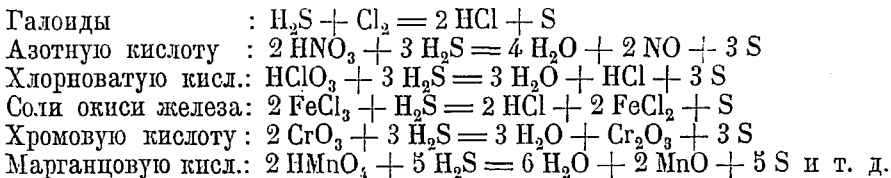
К раствору, подлежащему восстановлению, приливают избыток водного раствора сернистой кислоты, нагревают до кипения и продолжают кипятить, пропуская одновременно углекислый газ до тех пор, пока избыток сернистого газа не будет удален.

3. Восстановление сернистым водородом основано на легком расщеплении его на водород и серу:

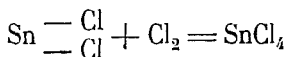


В аналитической химии этот метод применяется редко, вследствие того, что сера с трудом отфильтровывается. Многие металлы осаждаются сероводородом из слабо-кислых растворов в виде сернистых металлов. Но если в растворе одновременно находятся вещества

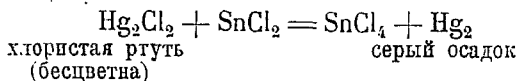
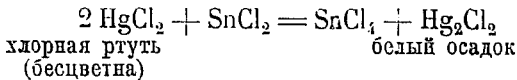
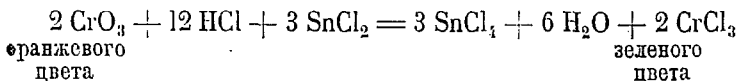
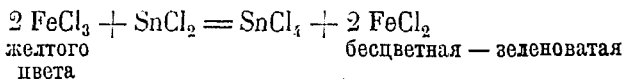
с окисляющими свойствами, как азотная, хлорноватая, хромовая кислота и т. п., то они восстанавливаются сероводородом, выделяя серу. Благодаря этому, получающийся сернистый металл будет очень загрязнен серой, что очень затрудняет дальнейшее его исследование. Если в растворе и отсутствует осаждаемый сероводородом металл, но имеются окислители, то сера все-таки выделится, и в таких случаях является сомнение, не примешан ли сернистый металл к сере, а это в свою очередь требует дальнейшего исследования осадка. Последнего можно избежать, если предварительно разрушить окисляющие вещества. Сернистый водород восстанавливает:



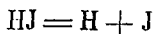
4. Восстановление хлористым оловом производится большею частью в кислом растворе. Восстановление основано на том, что хлористое олово легко переходит в хлорное олово:



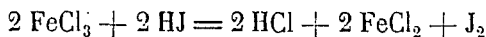
Таким образом восстанавливаются соли окиси железа, соли хромовой кислоты, марганцовокислые соли, соли окиси ртути и многие другие.



5. Иодистый водород также является сильным восстанавливающим средством, так как он легко распадается на водород и иод:



Соли окиси железа таким образом при известных условиях (стр. 9) количественно восстанавливаются в **соли закиси железа**:



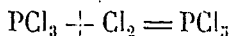
Но так как под есть окислитель, то при некоторых условиях соль закиси железа снова может быть превращена в соль окиси, и реакция тогда протекает не до конца.

Для аналитика же имеет весьма важное значение выбор таких условий, при которых реакции протекали бы по возможности до конца.

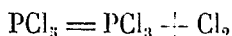
Как это достигается путем изменения условий опыта—тому учит нас

Закон химического действия масс.

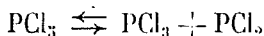
При действии, например, на треххлористый фосфор на холоду хлором образуется твердый пятихлористый фосфор:



Но если пятихлористый фосфор нагреть, то он распадается снова на хлор и треххлористый фосфор:



Реакция, следовательно, обратима, и это обозначают нижеследующим уравнением:



В этом уравнении, вместо знака равенства, стоят две, обращенные в противоположные стороны, стрелки, показывающие, что реакция может протекать по равенству слева направо или справа налево. Подобно пятихлористому фосфору существует еще большое число других тел, распадающихся при нагревании на свои составные части, которые при охлаждении снова вступают в соединение.

St. Claire Deville (1857) назвал это явление диссоциацией. Так, хлористый аммоний диссоциирует при обращении в газообразное состояние на аммиак и хлористый водород, причем диссоциация увеличивается с повышением температуры и, при достаточно высокой температуре, становится вполне законченной. **Для всякой температуры отношение недиссоциированной части к диссоциированной постоянно.**

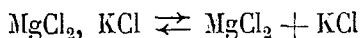
Вернемся, однако, к нашему первому примеру, к пятихлористому фосфору.

Если через $[\text{PCl}_5]$ обозначить находящееся в одном литре число молекул неразложившегося пятихлористого фосфора, через $[\text{PCl}_3]$ — находящееся в одном литре число молекул треххлористого фосфора, а через $[\text{Cl}_2]$ —число молекул хлора в литре, то при одной и той же температуре частное $\frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \text{const.}$ (есть величина постоянная).

Если мы теперь хотим обратить пятихлористый фосфор в газообразное состояние так, чтобы диссоциация его была возможно мала, то вышеприведенное уравнение тотчас дает нам относительно этого указание: с увеличением $[\text{PCl}_3]$ или $[\text{Cl}_2]$ должно также увеличиться и $[\text{PCl}_5]$, потому что $\frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \text{const.}$, иначе говоря, мы должны превращать в газообразное состояние пятихлористый фосфор в атмосфере треххлористого фосфора или хлора. Таким путем Вюрц нашел, что

плотность пятихлористого фосфора 6·8—7·42, вместо вычисленной величины 7·2.

Диссоциация происходит не только при превращении тел в газообразное состояние, но также и при их растворении, причем в последнем случае диссоциация увеличивается с увеличением разбавления. Если, например, водный раствор минерала карналита ($MgCl_2$, $KCl + 6 H_2O$), встречающегося в Стассфурте, подвергнуть кристаллизации, то из раствора выделится уже не карналит, а только хлористый калий. Карналит в водном растворе диссоциирован на очень легко растворимый хлористый магний и сравнительно менее растворимый хлористый калий:

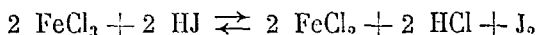


выделяющийся при испарении раствора. Для всякой концентрации степень диссоциации постоянна. Если через $[MgCl_2, KCl]$ обозначить число молекул неразложившегося карналита в одном литре, через $[MgCl_2]$ —число молекул хлористого магния, а через $[KCl]$ — хлористого калия, то и тут опять остается в силе уравнение:

$$\frac{[MgCl_2] \cdot [KCl]}{[MgCl_2, KCl]} = \text{const.}$$

Поэтому, если мы желаем перекристаллизовать карналит, то по вышеприведенному уравнению мы должны увеличить $[MgCl_2]$ или $[KCl]$ ¹⁾, отчего увеличится и $[MgCl_2, KCl]$. Но так как раствор уже насыщен карналитом, то всякое увеличение $[MgCl_2, KCl]$ должно обуславливать выделение карналита. И действительно, в Стассфурте этот минерал перекристаллизовывается из 23%-ного раствора хлористого магния.

Упомянутое на странице 7-й восстановление солей окиси железа посредством водистого водорода представляет собой также обратимую реакцию:



и для каждой степени концентрации имеет силу отношение:

$$\frac{[FeCl_2]^2 \cdot [HCl]^2 \cdot [J_2]}{[FeCl_3]^2 \cdot [HJ]^2} = \text{const.}$$

Если хотят, чтобы реакция протекала до конца по равенству слева направо, то концентрация HJ ²⁾ должна быть увеличена, благодаря чему концентрация $FeCl_3$ уменьшится. Действительно, применяя большой избыток HJ , можно количественно восстановить соли окиси железа в соли закис; этой реакцией пользуются для количественного определения железа.

Этот закон химического действия масс, впервые формулированный в 1867 году Гульдбергом и Вааге, имеет силу для всех обратимых реакций, безразлично, будут ли последние протекать при превращении тел в газообразное состояние или при их растворении.

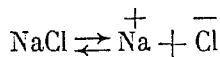
¹⁾ Фактически увеличение $[KCl]$ не привело бы нас к желанной цели, так как хлористый калий труднее растворим, чем карналит и хлористый магний.

²⁾ Здесь нужно хлорное железо восстановить в хлористое, т. е. $[FeCl_3]$ должно стать возможно малым. Если бы хотели окислить водистый водород, то, само собой разумеется, нужно было бы $[FeCl_3]$ по возможности увеличить, благодаря чему величина $[HJ]$ практически свелась бы к нулю.

Теория электролитической диссоциации.

Если ввести между полюсами электрической батареи твердый кусок каменной соли или чистую дистиллированную воду, то в проводящей проволоке электрический ток не будет обнаружен: введенная в цепь тонкая платиновая проволока не накалится. Твердая каменная соль, а также и дистиллированная вода суть не проводники или, правильнее, очень плохие проводники электричества. Но если каменную соль растворить в дистиллированной воде и раствор ввести в цепь, то мы увидим, что короткая платиновая проволока сильно накалится. Это служит доказательством, что раствор поваренной соли представляет собою хороший проводник электричества, что он электролит. Тем самым доказывается, что при растворении непроводящей электричества твердой каменной соли в непроводящей же электричества воде происходит существенное изменение первой. Указанное наблюдение относится ко всем кислотам, основаниям и солям: в безводном, твердом состоянии они — не электролиты, напротив, в водном растворе ¹⁾ они — электролиты. Это явление легко объясняется теорией электролитической диссоциации, предложенной Аррениусом (1887) ²⁾. По этой теории все электролиты в водном растворе распадаются отчасти на заряженные электричеством индивидуумы, на ионы, причем с разбавлением диссоциация увеличивается и при очень большом разбавлении практически доходит до конца. Каждой степени разбавления соответствует в растворе определенное состояние равновесия, так что и в данном случае проявляется химический закон действия масс.

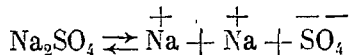
Если растворить в воде непроводящую электричества каменную соль, то последняя распадается по уравнению:



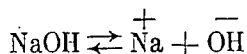
на заряженные положительным электричеством ионы натрия и на заряженные отрицательным электричеством ионы хлора, и:

$$\frac{[\text{Na}] \cdot [\text{Cl}]}{[\text{NaCl}]} = \text{const.}$$

Все соли, кислоты и основания обладают теми же свойствами, что и каменная соль. Так, напр., сернокислый натрий распадается по уравнению:



едкий натр — на:



По теории электролитической диссоциации процесс электролиза объясняется весьма просто. Если погрузить электроды какого-нибудь источника электричества в электролит, то на одном полюсе, аноде,

¹⁾ Они также являются электролитами в расплавленном состоянии.

²⁾ Z. f. phys. Ch. I, стр. 631.

получится заряд положительного, а на другом полюсе, катоде, заряд отрицательного электричества. Электроположительный анод отталкивает электроположительные ионы (катионы) и притягивает электроотрицательные (анионы); последние, как только приходят в соприкосновение с анодом, отдают ему свой заряд отрицательного электричества, становятся неэлектрическими и выделяются. Тот же процесс происходит и на катоде, на котором выделяются электроположительные ионы (катионы).

В электролизе принимают участие только ионы; недиссоциированные молекулы не участвуют в этом процессе. Подобно тому, как перенос электричества производится исключительно ионами, точно так же ими же обуславливается большая часть химических реакций в водном растворе, причем реакции протекают тем быстрее, чем больше концентрации ионов. Чем больше ионов содержится в единице объема, тем лучше раствор проводит ток, так как, по закону Фарадея, ионы одинаковой валентности переносят одинаковое количество электричества.

Если, напр., электропроводности двух кислот относятся друг к другу, как 2 : 1, то отсюда следует, что первая кислота почти в два раза сильнее диссоциирована, чем вторая. Вследствие этого при химических взаимодействиях первая кислота будет быстрее реагировать, и поэтому мы ее называем более сильной кислотой ¹⁾.

Зная электропроводность какого-либо электролита, легко вычислить степень его диссоциации ²⁾.

Сильные кислоты и основания очень сильно диссоциированы (степень диссоциации при нормальной концентрации 70% и выше), слабые же кислоты (уксусная, угольная, сероводородная, цианистоводородная и борная) очень мало диссоциированы; они поэтому относятся к плохим проводникам электрического тока.

Степень диссоциации некоторых электролитов.

А. Кислоты.

Кислота ¹ / ₁₀ норм.	Степень диссоциации.	Кислота ¹ / ₁₀ норм.	Степень диссоциации.
HCl	около 93%	H ₃ PO ₃	44%
HBr		HJO ₄	29%
HJ		H ₃ PO ₄	20%
HNO ₃		винная к. (¹ / ₃₂ н.)	20%
HClO ₃		HF	13%
HClO ₄		уксусная к.	1·3%
HCNS		угольная к.	0·174%
Щавелевая (¹ / ₃₂ н.)	65%	сероводородная к.	0·075%
¹ / ₂ H ₂ SO ₄	около 62%	спинильная к. ниже	0·05%
¹ / ₂ H ₂ SO ₄		борная к.	0·013%
¹ / ₂ H ₃ PO ₄			

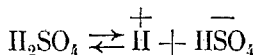
¹⁾ Кроме степени диссоциации, есть, впрочем, и другие факторы, определяющие скорость реакции. *Н. Ш.*

В. Основания.

С. Соли.

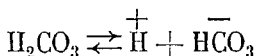
Основание 1/10 норм.	Степень диссоциаци.	Соль 1/10 норм.	Степень диссоциаци.
KOH	94 ⁰ / ₀	KCl	93 ⁰ / ₀
NaOH	90 ⁰ / ₀	NaCl	92 ⁰ / ₀
NH ₄ OH	1·3 ⁰ / ₀	NH ₄ Cl	93 ⁰ / ₀

Из сопоставления данных приведенной таблицы мы видим, что, напр., умеренно концентрированная серная кислота в два раза слабее хлористоводородной кислоты той же концентрации; уксусная кислота в 100 раз слабее галогеноводородных кислот. У оснований обращает на себя внимание колоссальное различие в силе едких кали и натрия по сравнению с аммиаком. Напротив, аммониевы соли диссоциированы столь же сильно, как и соли твердых щелочных металлов. Диссоциация электролитов, обладающих в водном растворе многовалентными ионами, является постепенной, наприм., для электролитов с двухвалентными ионами она протекает в двух стадиях; так, серная кислота распадается в концентрированном растворе, согласно уравнению:

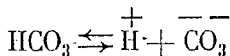


на $\overset{+}{\text{H}}$ -и $\overset{-}{\text{HSO}_4}$ -ионы; $\overset{-}{\text{HSO}_4}$ -ионы с увеличением разбавления раствора постепенно распадаются на ионы $\overset{+}{\text{H}}$ и $\overset{-}{\text{SO}_4}$, так что в сильно разбавленных растворах существуют на-ряду с небольшим количеством недиссоциированных молекул H_2SO_4 лишь ионы $\overset{+}{\text{H}}$ и $\overset{-}{\text{SO}_4}$.

У многоосновных слабых кислот (угольной, сероводородной и пр.) вторая стадия диссоциации не достигается и при большом разбавлении; так, угольная кислота распадается главным образом согласно уравнению:

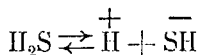


Распадение второй стадии

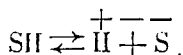


чрезвычайно мало.

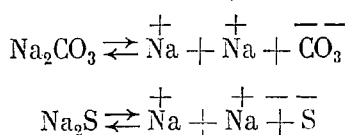
То же самое свойство обнаруживает и сероводородная кислота; она распадается по уравнению:



Во второй же стадии распадение происходит лишь в весьма ничтожных количествах:



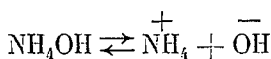
Совершенно иначе относятся нейтральные соли слабых кислот. Они почти вполне распадаются на положительные ионы металла и отрицательные двувалентные кислотные ионы:



Следствием этого является то, что слабые кислоты в свободном состоянии в водном растворе реагируют в некотором отношении иначе, чем их соли. (Ср. угольную и сероводородную кислоты).]

Влияние изменения концентрации на ионизацию электролитов.

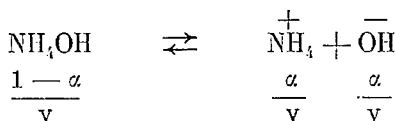
Если в v литрах находится растворенной 1 грамм-молекула какого-либо слабого электролита (напр., аммиака), то последний частью распадается согласно уравнению:



на ионы аммония и гидроксила. Предположим, что α грамм-молекул основания диссоциированы по вышеприведенному уравнению; недиссоциированная часть будет тогда равняться $1 - \alpha$.

Поэтому в одном литре будет:

недиссоциировано диссоциировано



И по закону действия масс:

$$k \cdot \frac{1 - \alpha}{v} = \frac{\alpha^2}{v^2}$$

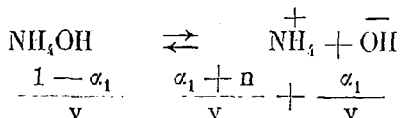
$$k = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v}$$

Постоянную величину k называют «константой диссоциации или константой сродства»; она независима от разбавления и представляет для каждого электролита характерную величину.

Если к раствору основания прибавить еще n NH_4 — ионов (прибавление твердого NH_4Cl), причем n в значительной степени больше α , то степень диссоциации основания весьма значительно уменьшится, положим, с α до α_1 . Эта последняя величина может быть вычислена следующим образом.

В литре раствора находятся количества:

недиссоциированного диссоциированного



поэтому

$$k = \frac{(\alpha_1 + n)\alpha_1}{(1 - \alpha_1)v}$$

Если k и n известны, то:

$$\alpha_1 = \frac{-(n + vkv) \pm \sqrt{(n + vk)^2 + 4vk}}{2}$$

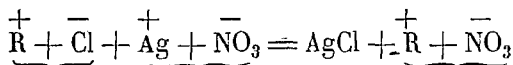
Применим наше вычисление к $1/10$ нормальному раствору аммиака. Степень диссоциации такого раствора аммиака = 0.0132, т.е. аммиака диссоциирует 1.32%; константа диссоциации аммиака = 0.000018 и $v=10$. Прибавим к 10 литрам раствора аммиака 2 грамм-молекулы NH_4Cl (=107.08 гр.). Степень диссоциации хлористого аммония в $1/10$ нормальном растворе равняется 93%¹⁾; следовательно, 2 грамм-молекулы NH_4Cl отвечают: $2.0 \cdot 93 = 1.86$ ионов NH_4 . Вставив эти величины в вышеприведенное уравнение, мы получим, что $\alpha_1 = 0.00009$, другими словами, диссоциация аммиака от прибавления хлористого аммония понизилась с 1.32% до 0.009%; раствор теперь настолько беден гидроксильными ионами, что, например, магниевые соли уже не могут быть ими осаждены. (См. стр. 49).

Точно таким же образом может быть уменьшена диссоциация слабых кислот, но не сильных кислот, потому что последние настолько же сильно диссоциированы, как и их соли.

Реакции ионов.

Как уже было сказано, большая часть реакций, протекающих в водном растворе, представляет собою реакции ионов.

Если к хлористоводородной кислоте или какому-нибудь растворенному в воде хлориду, напр., к поваренной соли, прибавить раствор азотнокислого серебра, то даже из весьма разбавленных растворов выделится белый творожистый осадок хлористого серебра:

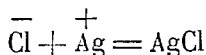


В растворе находятся ионы и недиссоциированные соли. Электроположительные ионы серебра вступают в реакцию с электроотрицательными ионами хлора, образуя неэлектрическое хлористое серебро: последнее, будучи нерастворимым, выпадает, благодаря чему состояние равновесия в растворе нарушается. Но оно снова восстанавливается,

¹⁾ См. стр. 11.

так как оставшиеся недиссоциированными молекулы RCl и AgNO_3 диссоциируют, причем опять выделяется хлористое серебро и т. д. до тех пор, пока весь хлор не будет удален из раствора в виде хлористого серебра.

Удалив из вышеприведенного уравнения R и NO_3 , которые в реакции никакого участия не принимают, мы получим простейшую форму уравнения:

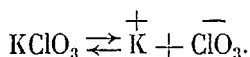


Ион серебра является реактивом на ион хлора.

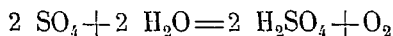
Не все соединения хлора дают с ионами серебра хлористое серебро; этим свойством обладают лишь те из них, которые в водном растворе имеют ионы хлора.

Если к хлорноватокислому калию (KClO_3) прибавить раствор азотнокислового серебра, то осадок не образуется, и этим доказывается, что раствор хлорноватокислового калия не содержит ионов хлора.

При электролизе хлорноватокислового калия калий движется к катоду, а группа ClO_3 к аноду, следовательно, эта соль при растворении в воде распадается на ионы K и ClO_3 :



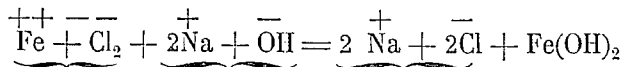
Таким образом, при помощи электролиза легко можно определить, какого рода ионы находятся в растворе. Но следует заметить, что выделившиеся при электролизе атомные комплексы, как SO_4 , NH_4 и т. п. почти всегда подлежат вторичным реакциям. Ионы SO_4 , отдающие свой заряд при электролизе сернокислых солей аноду, разлагают воду, выделяя кислород, серная же кислота остается в растворе:



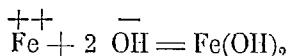
Точно так же выделяющийся при электролизе аммоний (NH_4) получается на катоде не как таковой, но в виде своих продуктов расщепления: аммиака и водорода.

Комплексные (сложные) ионы.

На стр. 2 мы познакомились с одной реакцией на соли закиси железа, именно с осаждаемостью их едким натром. При этом образуется зеленовато-белый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Эта реакция есть ионная реакция; она протекает по уравнению:



которое по сокращении не участвующих в реакции ионов (Na и Cl) принимает нижеследующую простую форму:

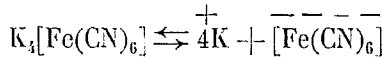


Гидроксильный ион является реактивом на ион двухвалентного железа.

При кипячении гидрата закиси железа с раствором цианистого калия гидрат закиси железа растворяется с образованием железистосинеродистого калия.

Полученная соль, состава $K_4Fe(CN)_6$, уже не представляет собою соли закиси железа; она не дает реакций на железо, но показывает все реакции иона калия. Железистосинеродистый калий есть калиевая соль железистосинеродитоводородной кислоты ($H_4[Fe(CN)_6]$).

При растворении в воде она подвергается электролитической диссоциации:



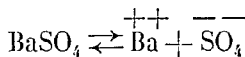
Здесь железо является составной частью комплексного железистосинеродистого иона ($[Fe(CN)_6]$). Этот ион при электролизе железистосинеродистых соединений передвигается к аноду и дает с соответствующими реактивами характерные реакции. (См. железистосинеродитоводородную кислоту п).

В химии существует весьма большое число таких комплексных ионов, которые характеризуются типичными реакциями. В наших формулах они заключены в прямоугольные скобки.

Таким образом, одна из важнейших задач качественной аналитической химии сводится к нахождению реакций для всех ионов и к изучению отделения их друг от друга. Для этого ионы необходимо превращать в нерастворимые осадки или выделять их из растворов в виде газа.

Произведение растворимости.

При выделении какого-либо иона в виде нерастворимого осадка необходимо решить вопрос о наилучшем способе его осаждения. Должны ли мы прибавлять вычисленное количество реактива или избыток его? Предположим, что дело идет об осаждении иона SO_4 из какого-нибудь раствора; для этого мы приливаем раствор хлористого бария, причем образуется и осаждается очень трудно растворимый сернокислый барий. Так как никакой осадок не обладает полною нерастворимостью, то небольшая часть сернокислого бария останется в растворе. Раствор уже насыщен им, когда содержит только весьма небольшое количество недиссоциированного сернокислого бария на-ряду с ионами Ba и SO_4 :



Если мы теперь обозначим концентрации $BaSO_4$ через $[BaSO_4]$, Ba — через $[Ba]$ и SO_4 через $[SO_4]$, то для определенной температуры имеет силу уравнение:

$$[Ba] \cdot [SO_4] = [BaSO_4] \cdot k$$

т.е. произведение концентрации ионов бария и SO_4 есть для данной температуры величина постоянная.

Если увеличить концентрацию ионов Ва, т.-е. $[Ba]$, то $[BaSO_4]$ увеличится; но так как раствор уже насыщен сернокислым барием, то всякое увеличение $[BaSO_4]$ ведет к новому выделению сернокислого бария. Того же результата можно было бы достигнуть увеличением $[SO_4]$, т.-е., дальнейшим прибавлением серной кислоты; но так как в данном случае дело идет об осаждении SO_4 , то мы прибавляем хлористый барий.

Итак, если произведение $[Ba] \cdot [SO_4]$ будет каким-нибудь образом увеличено, то получится пересыщенный раствор по отношению к твердому телу (в данном случае к сернокислому барию), и произойдет выделение этого тела из раствора. Это произведение называют произведением растворимости; во всех случаях, когда произведение растворимости не достигнуто, жидкость действует на твердое тело как растворитель.

Отсюда вытекает важное правило для уменьшения растворимости какой-либо соли: необходимо увеличить концентрацию одного из ионов, находящихся в соли, другими словами, необходимо применять избыток осадителя ¹⁾.

Величина избытка будет, понятно, зависеть от растворимости соответствующей соли. Для сернокислого бария, напр., достаточен весьма малый избыток ионов Ва или SO_4 , для сернокислого свинца, напротив, необходим значительно больший избыток ионов Pb или SO_4 , в виду большей его растворимости.

Чтобы полученный осадок можно было подвергнуть дальнейшему исследованию, его необходимо отделить от жидкости посредством фильтрования, причем необходимо заметить следующее правило: величина фильтра должна быть в соответствии с величиной осадка, а не с количеством жидкости. В тех случаях, когда дело идет об открытии незначительных следов какого-нибудь вещества, часто бывает необходимо манипулировать с большими количествами, которые требуют для своего растворения соответственно большие количества жидкости. Если из такого раствора осадить только несколько миллиграммов искомого тела и фильтровать затем через большой фильтр, то ясно, что ничтожный осадок, распределенный по большой фильтрующей поверхности, с трудом поддается дальнейшей обработке.

Всякий осадок необходимо предварительно совершенно освободить от фильтрата, что достигается посредством промывания. Последнее производится определенной жидкостью до тех пор, пока в промывных водах нельзя уже обнаружить удаляемое тело. Если, напр., имеется раствор сернокислого натрия, в котором находится во взвешенном состоянии углекислый барий, то после фильтрования промывание водой должно продолжаться до тех пор, пока весь сернокислый натрий не будет удален; это узнается по отдельной пробе промывной воды, которая, будучи подкислена соляной кислотой, от прибавления хлористого бария не дает более осадка. Далее следует соблюдать следующее правило: никогда не смешивать фильтрата с промывной водой, потому что последняя обусловит ненужное разбавление его. Фильтр всегда должен быть меньше воронки и не следует наполнять его до краев осадком;

¹⁾ См. *Оствальд*. Научные основания аналитической химии, стр. 56.

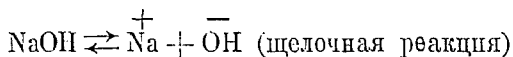
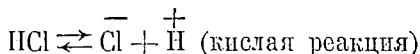
осадок должен быть на 5 мм. ниже края фильтра. Следует также избегать больших осадков, которые могут затруднить точность работы: фильтрование, а также и промывание длятся при этом дольше.

Открытие кислот и оснований.

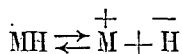
(Теория индикаторов).

Для открытия кислот и оснований пользуются известными красящими веществами, дающими различные окраски, смотря по тому, с каким классом тел они вступают в соприкосновение.

Кислая реакция всегда зависит от присутствия водородных ионов, щелочная — от гидроксильных ионов:



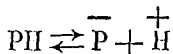
В качестве индикатора для свободных водородных ионов (кислот) пользуются **метилоранжем**, обладающим весьма слабым кислотным характером. Простоты ради, мы обозначим его через МН. В то время как недиссоциированная молекула МН розового цвета, анион М — интенсивно-желтого цвета. При растворении в воде метилоранж распадается в незначительной степени согласно уравнению:



а так как анионы М сильно окрашены в желтый цвет, то раствор, несмотря на присутствие малого количества свободных ионов М, будет также окрашен в этот цвет. Но стоит только появиться в растворе небольшому избытку водородных ионов, что всегда бывает в присутствии небольших количеств какой-нибудь сильной кислоты, чтобы ионы М и Н превратились в недиссоциированные молекулы МН и чтобы выступила розовая окраска последних. Слабые кислоты также заставляют диссоциацию метилоранжа пойти в обратную сторону, но для этого необходим очень большой избыток их. Поэтому метилоранж является чувствительным индикатором для сильных, но не для слабых кислот, каковы, напр., угольная, синильная, сероводородная и большинство органических кислот (уксусная, щавелевая, винная и т. п.).

Для свободных гидроксильных ионов (оснований) индикатором служит **фенолфталеин**, обладающий также весьма слабым кислотным характером. Обозначим его через РН. Недиссоциированная молекула РН бесцветна, анион же Р интенсивно-красного цвета.

Фенолфталеин, растворенный в водном спирите, диссоциирован в весьма незначительной степени согласно схеме:



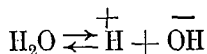
и раствор остается бесцветным, так как нет достаточного числа анионов Р, чтобы он мог окраситься в красный цвет. Но если к ра-

створу прибавить сильное основание, то образующиеся гидроксильные ионы соединяются с немногими, находящимися в свободном состоянии водородными ионами в воду. Благодаря этому, РН отделяет новые водородные ионы, которые с находящимися в избытке гидроксильными ионами опять дают воду; это ведет к увеличению числа окрашенных в красный цвет анпионов Р, находящихся в равновесии с катионами прибавляемого основания, так как соли фенолфталеина и сильных оснований хорошо диссоциированы; раствор окрашивается в красный цвет. От прибавления кислот, само собой разумеется, раствор опять обесцветится; даже слабая угольная кислота вызывает обесцвечивание раствора.

Кроме этих индикаторов, в употреблении находится еще много других. Укажем здесь только на **лакмус** и **лакmoid**, которые в присутствии кислот принимают красный цвет и от щелочей окрашиваются в синий цвет, а также на **курнуму**, принимающую бурый цвет от щелочей и снова окрашивающуюся в желтый цвет от кислот.

Гидролиз.

Весьма важным является разлагающее действие воды на многие соли (гидролиз). В соответствии с тем фактом, что вода плохой проводник электричества, она лишь в незначительной степени электролитически диссоциирует:



Степень диссоциации составляет по измерениям Kohlrausch'a и Heidweiler'a ¹⁾ при 25°C $1.05 \cdot 10^{-7}$; т.-е. в 10.000.000 литров воды содержится одна грамм-молекула диссоциированной воды. Значение этого чрезвычайно малого числа станет ниже ясным.

Гидролитически разлагаются:

I. Соли слабых кислот с сильными основаниями.

II. Соли сильных кислот с слабыми основаниями.

III. Соли слабых кислот с слабыми основаниями.

IV. Соли сильных оснований с сильными кислотами гидролитически заметно не разлагаются.

Признаками гидролиза служат щелочная реакция раствора нейтральных солей I группы, кислая II группы и кислая или щелочная III группы.

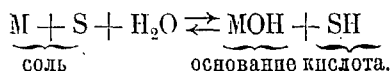
Причиной гидролиза является действие воды на растворенную соль или ее ионы.

Так как все одноосновные соли в водном растворе почти вполне электролитически диссоциированы (см. стр. 12):



¹⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. 14, стр. 317.

то процесс гидролиза мы можем выразить общим уравнением:



На основании же закона действия масс

$$K = \frac{[MOH] \cdot [SH]}{[M] \cdot [S] \cdot [H_2O]}$$

Так как массу воды в разбавленном растворе можно принять за величину неизменную, то в этом уравнении может быть исключено $[H_2O]$, и тогда для константы K будет иное уравнение:

$$K_h = \frac{[MOH] \cdot [SH]}{[M] \cdot [S]}$$

Но основание MOH и кислота SH электролитически диссоциируют; если диссоциация основания больше, чем кислоты, то раствор показывает щелочную реакцию, в противном же случае—кислую.

I. Гидролиз солей слабых кислот с сильными основаниями.

Образующееся при гидролизе основание почти вполне диссоциировано, кислота же, напротив, почти совсем недиссоциирована. Таким образом, вышеприведенное уравнение гидролиза примет следующий вид:

$$K_h = \frac{[M] \cdot [OH] \cdot [SH]}{[M] \cdot [S]}$$

Но так как степень диссоциации сильных оснований почти равна таковой же солей (см. стр. 12), то $[M]$ в числителе и знаменателе выпадает:

$$1) K_h = \frac{[OH] \cdot [SH]}{[S]}$$

Вследствие преобладающей концентрации OH-ионов, все соли этой категории должны показывать в водном растворе щелочную реакцию.

Здесь относятся щелочные соли цианистоводородной, хлорноватистой, угольной, борной, сероводородной и т. п. кислот.

Так как $[OH]$ представляет собою концентрацию оснований и $[SH]$ концентрацию кислот, а $[S]$ практически равно концентрации соли, то мы можем придать уравнению гидролиза общую форму:

$$1) K_h = \frac{[\text{основание}] \cdot [\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

II. Гидролиз солей сильных кислот с слабыми основаниями.

Образующаяся при гидролизе кислота почти вполне диссоциирована, основание же, напротив, почти совсем недиссоциировано. Поэтому

$$2) K_h' = \frac{[MOH] \cdot [S] \cdot [H]}{[M] \cdot [S]} = \frac{[MOH] \cdot [H]}{[M]}$$

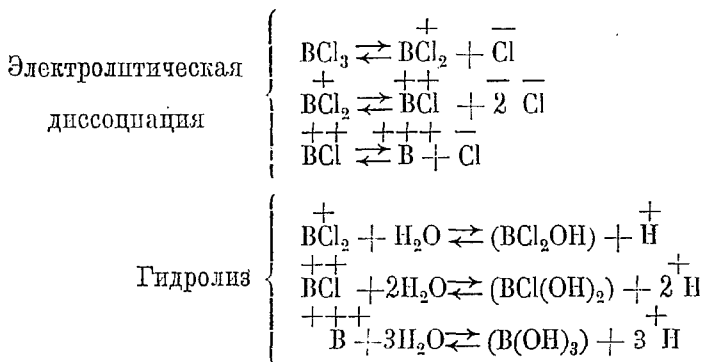
Все соли, принадлежащие к этой категории, должны, вследствие преобладающей концентрации Н-ионов, показывать в водном растворе кислую реакцию.

Сюда принадлежат соли многих ароматических аминов, соли окиси меди, окиси железа, алюминия и т. п.

Так как [Н] представляет концентрацию кислот [МОН]-оснований и [М]—концентрацию соли, то только-что приведенное уравнение принимает, подобно 1-му уравнению, следующую форму:

$$2) \text{Kh}' = \frac{[\text{основание}] \cdot [\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

У многокислотных оснований как электролитическая, так и гидролитическая диссоциация протекает в нескольких стадиях (В обозначает какое-нибудь основание):



Нейтральные соли окиси железа, алюминия, окиси хрома, меди и т. п. показывают в водном растворе сильно кислую реакцию. Если такой раствор выпаривать до суха, то выделяется очень много хлористоводородной кислоты и остается в воде нерастворимая основная соль, которая лишь при обработке кислотой переходит в раствор.

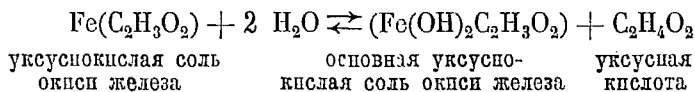
III. Гидролиз солей слабых кислот с слабыми основаниями.

Образующиеся при гидролизе кислота и основание лишь немного электролитически диссоциируют, но в различной степени, и поэтому

$$\text{Kh}'' = \frac{[\text{основание}] \cdot [\text{кислота}]}{[\text{M}] \cdot [\text{S}]} = \frac{[\text{основание}] \cdot [\text{кислота}]}{[\text{соль}]^2}$$

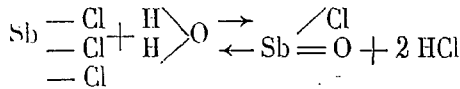
Если электролитическая диссоциация кислоты будет больше, чем таковая же основания, то раствор покажет кислую реакцию, в противном случае—щелочную.

Нейтральная уксуснокислая соль окиси железа (следовательно, соль слабой кислоты с слабым основанием) претерпевает при кипячении ее водного раствора весьма глубокое гидролитическое расщепление:



При этом выделяется количественно основная уксуснокислая соль окиси железа, которая может быть удалена из горячего раствора путем фильтрования. Но при охлаждении раствора основная соль снова переходит в раствор.

Гидролитическое действие воды, а также закон действия масс весьма наглядно могут быть доказаны следующим опытом: если к концентрированному солянокислому раствору треххлористой сурьмы прибавить немного воды, то образуется обильный осадок хлорокиси сурьмы:



которая от прибавления небольшого количества крепкой соляной кислоты снова растворяется. Из этого раствора основная соль снова выпадет от дальнейшего прибавления воды, и образующийся осадок опять растворится от большего количества соляной кислоты и т. д. Ясно, что реакция протекает по уравнению слева направо при увеличении действующей массы воды и справа налево — при увеличении концентрации соляной кислоты.

IV. Гидролиз солей сильных кислот с сильными основаниями.

Так как образующиеся при гидролизе основания и кислоты, как и соли, оказываются практически совершенно диссоциированными,

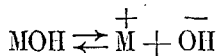
$$K_b''' = \frac{[M] \cdot [OH] \cdot [S] \cdot [H]}{[M] \cdot [S]} = [OH] \cdot [H]$$

то ионы H и OH соединяются в нейтральную воду; раствор показывает нейтральную реакцию и содержит лишь еще столько H- и OH-ионов, сколько соответствует электролитической диссоциации воды; а так как электролитическая диссоциация воды мала, то практически принимается во внимание лишь электролитическая диссоциация соли.

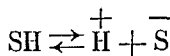
Таким образом, соли этой категории претерпевают незаметное гидролитическое расщепление.

Аналитику часто приходится считаться с задачей либо по возможности способствовать гидролитическому процессу, либо по возможности препятствовать ему. Как это производится, — тому учат нас формулы 1-ая и 2-ая ¹⁾.

Первая формула показывает нам, что щелочная реакция какой-либо соли в водном растворе находится в зависимости от степени электролитической диссоциации основания:



Из второй формулы мы видим, что кислая реакция зависит от степени электролитической диссоциации кислоты:



¹⁾ См. стр. 20.

Таким образом, способствуя электролитической диссоциации путем сильного разбавления, мы способствуем также и гидролизу. Но, кроме электролитической диссоциации, степень гидролиза в значительной мере зависит также и от температуры, причем с повышением температуры увеличивается и гидролиз.

Поэтому, чтобы довести гидролитическое расщепление, по возможности, количественно до конца, мы должны применять очень разбавленный, горячий раствор; напротив, чтобы уменьшить гидролитическое расщепление, необходимо применять концентрированный, холодный раствор. Однако, во многих случаях гидролизу можно воспрепятствовать тем, что к растворам, становящимся щелочными, прибавляют еще едкой щелочи, к растворам, становящимся кислыми, прибавляют сильные кислоты. Так, водный раствор цианистого калия от прибавления достаточного количества КОН перестает пахнуть синильной кислотой, что всегда бывает с чисто-водными растворами этой соли. Точно так же раствор сернокислой соли окиси железа в присутствии достаточного количества серной кислоты не выделяет при кипячении осадка основной соли; без прибавления серной кислоты основная соль выделяется.

III. Реакции сухим путем.

Эти реакции применяются главным образом при так называемом «предварительном испытании», при испытании осадков на чистоту и при исследовании минералов.

Важнейшие реакции этого рода состоят в испытании вещества на:

1. плавкость,
2. способность окрашивать несветящееся пламя газовой горелки.
3. летучесть,
4. отношение к окислению и восстановлению.

Для производства этих реакций пользуются большей частью несветящимся газовым пламенем. Для понимания нижеописываемых приемов необходимо знание состава светильного газа и сущности пламени.

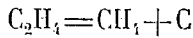
Светильный газ имеет везде одинаковый состав, если не считать незначительных колебаний, обусловливаемых различием в качестве употребляемого каменного угля и в температуре, при которой готовится светильный газ.

Цюрихский светильный газ имеет в среднем следующий состав:

$$\begin{array}{r}
 \text{CO}_2 = 2.0\% \\
 \text{C}_2\text{H}_2 = 4.5\% \\
 \text{O} = 0.2\% \\
 \text{CO} = 8.0\% \\
 \text{H} = 48.0\% \\
 \text{CH}_4 = 33.0\% \\
 \text{N} = 4.3\% \\
 \hline
 100.0
 \end{array}$$

Все эти составные части, за исключением CO_2 , O, N, находящихся в светильном газе лишь в незначительном количестве, горючи; вещества эти обладают восстанавливающими свойствами. Светильный

газ, как известно, горит светящимся пламенем; свечение обуславливается находящимися в газе ненасыщенными углеводородами ($C_n H_{2n}$), главным образом этиленом, пропиленом, ацетиленом, бензолом и проч. Если этилен нагреть до определенной температуры, то он распадается на метан и углерод:



который накаляется и этим вызывает свечение пламени. Подобно этилену и другие ненасыщенные углеводороды обладают этими свойствами. Все же остальные горючие составные части светильного газа горят несветящимся пламенем. Если же к светильному газу дать доступ большому количеству воздуха, то выделившийся углерод сгорает, и пламя делается несветящимся. Приток воздуха достигается открыванием отверстий, находящихся в нижней части всякой бунзеновской горелки. По **Бунзену** различают в таком газовом пламени следующие части:

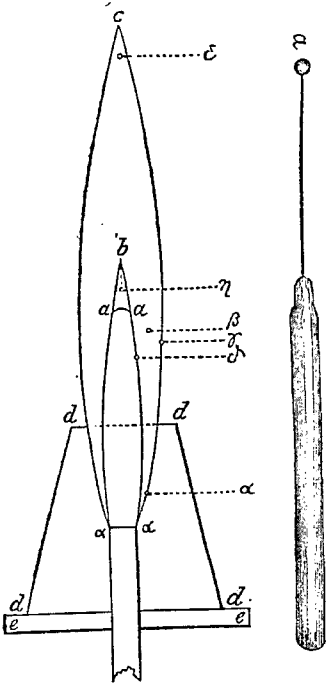


Рис. 1.

холодный край трубки бунзеновской горелки отнимает значительное количество тепла. Этой частью пламени пользуются для испытания летучих веществ относительно способности их окрашивать пламя. В присутствии многих окрашивающих пламя веществ часто удается распознавать их по очереди, так как сначала появляется окрашивание от наиболее летучего вещества, а затем позднее замечается окраска от менее летучего и т. д. Такая градация невозможна при более высоких температурах, так как все вещества испарялись бы одновременно и вызвали бы появление смешанной окраски.

2. Часть пламени, обладающая наивысшей температурой (*Schmelzraum*—место для плавления), находится в β , несколько выше первой трети всей высоты пламени, на равном расстоянии от внешней и внутренней границы конуса пламени, где ширина последнего

Внутренний конус пламени $\alpha \alpha b$ (рис. 1), в котором не происходит никакого сгорания, так как здесь температура для этого слишком низка. В этой части пламени находится несгоревший газ, в котором содержится около 62% воздуха.

Конус $\alpha \alpha b \alpha$, образуемый горящим светильным газом, смешанным с воздухом.

Светящийся язычок (b), который не образуется, если приток воздуха чрез отверстие горелки будет обильным.

В этих трех главных частях пламени Бунзен различает шесть следующих мест для реакций (*Reaktionsräume*):

1. Основание пламени (α'). Его температура сравнительно очень низка, так как сгорающий здесь газ охлаждается притекающим снизу холодным воздухом, и, кроме того,

наибольшая. Так как здесь развивается наивысшая температура (около 2300° C), то этим местом пламени пользуются для испытания веществ на плавкость и летучесть.

3. Нижнее окислительное пламя лежит у самого внешнего края обладающей наивысшей температурой части пламени, при γ , и пригодно в особенности для окисления растворенных в стеклянных шариках окислов.

4. Верхнее окислительное пламя, находящееся у ϵ , образовано несветящейся вершиной пламени и действует наиболее сильно при совершенно открытых отверстиях горелки. В нем производят окисление проб, взятых в большем количестве, обжигание летучих продуктов окисления, и, вообще, все процессы окисления, которые не нуждаются в слишком высокой температуре.

5. Нижнее восстановительное пламя находится у δ , на внутреннем крае обладающей наивысшей температурой части пламени, обращенном к темному конусу. Так как в этом месте восстанавливающие газы еще смешаны с неиспользованным атмосферным воздухом, то некоторые вещества, восстанавливающиеся в верхнем восстановительном пламени, здесь остаются без изменения. Эта часть пламени дает нам поэтому весьма ценные указания, которых нельзя получить с паяльной трубкой. Она в особенности пригодна для восстановлений на угле и в стеклянных шариках.

6. Верхнее восстановительное пламя образует светящийся язычок b , который получается над темным конусом, когда приток воздуха уменьшается посредством постепенного закрывания отверстий горелки. Если светящийся язычок слишком велик, то введенная в него фарфоровая чашка, наполненная холодной водой, покроется слоем копоти, чего никогда не должно быть. Светящаяся вершина пламени не содержит свободного кислорода, богата выделившимся углем и поэтому обладает значительно большими восстанавливающими свойствами, чем нижнее восстановительное пламя. Этой частью пламени пользуются особенно для восстановления металлов, когда хотят получить их в виде налетов.

Методы для исследования вещества сухим путем.

1. Испытание на плавкость.

Это испытание производится главным образом при исследовании минералов, для чего по возможности малый осколок их укрепляется на платиновой проволоке, толщиной с конский волос и затем вносится в часть пламени, обладающую наивысшей температурой. Через лупу наблюдают, закругляются ли края пробы. Наивысшая температура, достигаемая в этой части пламени, составляет около 2300° C¹⁾. Но всей теплоты использовать нельзя, потому что последующие пробы пускают

¹⁾ Эта температура значительно понижается благодаря избытку воздуха. Так, по *Naumann* температура пламени светящегося газа в смеси с $1\frac{1}{2}$ -ным количеством воздуха — около 1818° C, но она понижается еще более вследствие того, что исследуемые тела и держалки для них испускают лучистую теплоту. Тончайшие платиновые проволоки плавятся в этой части пламени, но не вышеупомянутые проволоки, толщиной с конский волос.

лучистую теплоту. Так как количество испускаемой теплоты пропорционально поверхности, то очевидно, что наибольшее использование теплоты получится при употреблении возможно малых проб и держалок для последних. Вот почему пользуются вышеупомянутой тонкой платиновой проволокой.

Различают следующие степени жара:

- | | | | |
|----------------------------|---------|------------------------------|--------------------------------|
| 1. Начало красного калення | 525° С | Температура плавления магния | 632° С |
| 2. Темно-красное каленне | 700° С | » | » алюминия 657° С |
| 3. Ярко-красное каленне | 950° С | » | » серебра 962° С ¹⁾ |
| 4. Желтое каленне | 1100° С | { | » золота 1063° С |
| | | » | » меди 1083° С |
| 5. Начало белого калення | 1300° С | | |
| 6. Полное белое каленне | 1500° С | » | » платины 1780° С |

Ниже температуры начала красного калення плавятся: олово — при 232° С, висмут — при 268° С, свинец — при 326° С, цинк — при 419° С.

2. Испытание на окрашивание пламени.

Вещество (лучше всего в виде хлористого соединения) вносят на тонкой платиновой проволоке в основание пламени и затем переходят с пробой в часть пламени с наивысшей температурой.

3. Испытание на летучесть.

Небольшое количество вещества нагревают в сухой пробирке (кадильной трубке), при этом летучие вещества превращаются в пар (часто без предварительного плавления), снова конденсирующийся на более холодных частях стенок пробирки.

4. Окисление и восстановление.

а) в стеклянных шариках.

В качестве стеклянной массы служит бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$) или фосфорная соль ($\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$). Шарик получается, если очень тонкую платиновую проволоку, длиной около 3 см., вплавленную в стеклянную трубку, вытянутую в палочку (рис. 1), нагреть и горячей быстро погрузить в находящуюся вблизи пламени буру или фосфорную соль. Небольшое количество соли приплавится при этом к проволоке. Повторным нагреванием и погружением в ту же самую соль получают, наконец, шарик достаточной величины. Максимальная величина диаметра не должна превышать 1,5 мм. Никогда не следует конец проволоки загибать в ушко, потому что при этом получается совершенно излишнее увеличение поверхности. Нечего также опасаться, чтобы шарик упал, если только держать проволоку в пламени горизонтально и если шарик не слишком велик. Чтобы испытуемое вещество ввести

¹⁾ *H. Le Chatelier* и *O. Bonduard*. *Mesure des temperatures élevées*. Paris, 1900, стр. 79 и след.

в шарик, последний увлажняют языком и прикасаются им к растертому в тонкий порошок веществу; при этом небольшое количество вещества пристанет к шарiku. Лучше иметь на шарике слишком мало, чем слишком много вещества, потому что в последнем случае шарик может получиться слишком темным или даже совсем непрозрачным. Окисление вещества в шарике производят путем нагревания в нижнем окислительном пламени, а восстановление—большую частью путем нагревания в нижнем восстановительном пламени и затем охлаждают внутри темного конуса, чтобы избежать могущего произойти окисления на воздухе.

Для очистки проволок их снабжают шариком буры, который нагревают, как указано на рис. 2а, только с одной стороны; при этом шарик движется в противоположную

сторону вдоль платиновой проволоки и растворяет все, загрязняющее последнюю. Путем же нагревания шарика с другой стороны заставляют его (рис. 2б) двигаться в обратном направлении к концу проволоки, и в тот момент, когда он достиг конца, сбрасывают его коротким толчком. После трехкратного повторения такого приема проволока будет очищенной от всего постороннего, за исключением

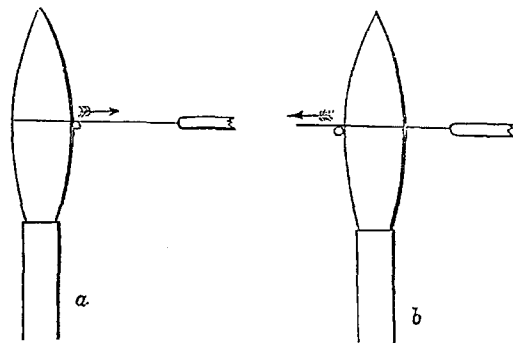


Рис. 2.

приставшего к ней ничтожного количества стекла, которое в свою очередь можно удалить, если проволоку прокалывать в части пламени с наивысшей температурой до тех пор, пока совершенно не исчезнет желтый цвет пламени натрия.

б) Восстановление на обугленной с содой палочке.

Эти в высшей степени элегантные реакции принадлежат к чувствительнейшим, какие только нам известны в аналитической химии и должны были бы быть изучены каждым начинающим аналитиком. Они потому так чувствительны, что реакция производится на кончике тонкой обугленной палочки, т.-е. на одном пункте, и поэтому испытуемой пробе нет возможности распределиться по большой поверхности, как это бывает при обыкновенном восстановлении на угле с помощью паяльной трубки.

Для производства этих реакций необходимы маленькие обугленные палочки. Для этого пользуются обыкновенно круглыми серными, а не шведскими четырехгранными спичками и выбирают те экземпляры, в которых расположение волокон прямое; такие спички следующим образом пропитываются содой: кусок кристаллической соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$) нагревается в пламени, причем часть ее плавится в своей кристаллизационной воде. Покрыв жидкой содой $\frac{3}{4}$ палочки, последнюю

прокаливают в пламени при постоянном вращении вокруг ее оси до тех пор, пока сода не расплавится и не проникнет в уголь. При удалении палочки из пламени на ней не должно быть тлеющих частей, но если бы это и случилось, то к частям этим нужно быстро прикоснуться содой, которую держат наготове. Таким образом получают прочные угольные палочки, которые могут долго подвергаться действию жара, не сгорая.

Для производства какого-либо восстановления смешивают на руке небольшое количество исследуемого тела с равным количеством прокаленной соды и, прибавив каплю расплавленной соды, посредством клинка перочинного ножичка готовят однообразную пасту. Прикоснувшись же к ней нагретой угольной палочкой, ее переносят на кончик последней. Затем пробу нагревают сначала в нижнем окислительном пламени до ее плавления, после чего ее переносят в нижнее восстановительное пламя; происходит тотчас сильное вскипание расплавленной массы, обусловленное отделением образовавшейся угольной кислоты. Восстановление закончено, как только масса начнет спокойно плавиться. После охлаждения во внутреннем конусе ее удаляют из пламени. Теперь металл находится на самом кончике палочки, сосредоточенный в одном пункте. Поэтому отламывают кончик палочки, бросают в агатовую ступку, обливают небольшим количеством воды и раздавливают пестиком. Излишек соды растворяется, уголь частью плавает на поверхности воды, а металл, как более тяжелый, падает на дно. Представляет ли собою металл, железо, никкель или кобальт, глазом этого распознать нельзя, но его можно извлечь намагниченным клинком ножичка, на котором он повиснет в виде бородки, большую часть еще с примесью угля. Высушенную посредством осторожного нагревания клинка бородку снимают большим и указательным пальцами. К приставшему к пальцу металлу снова прикасаются намагниченным ножичком и теперь на клинке повиснет уже только чистый металл. Последний переносится на полоску фильтровальной бумаги¹⁾ шириной в 3—4 мм. и длиной 50 мм. так, чтобы он был возможно ближе к одному из концов полоски. Посредством капиллярной трубки к нему прибавляют одну каплю соляной и столько же азотной кислоты и нагревают над пламенем до исчезновения черного пятна (металла), после чего приступают к окончательному испытанию.

Для испытания на железо прибавляют каплю железистосинеродистого калия, причем заметное образование берлинской лазури служит признаком присутствия железа. Для испытания на никкель и кобальт металл растворяют в азотной кислоте, выпаривают избыток кислоты, прибавляют затем каплю концентрированной соляной кислоты, причем бумага в присутствии кобальта окрашивается в синий цвет; никкель может дать лишь весьма слабое зеленоватое окрашивание, но большую часть он не дает никакого окрашивания. Прибавив затем немного раствора едкого натра и, подвергнув пробу действию бромных паров, получают в случае присутствия, как никкеля, так и кобальта бурое черное пятно, благодаря образованию $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или $\text{Co}(\text{OH})_2$.

¹⁾ Для этого необходима самая чистая фильтровальная бумага Schloicher'a и Schüll'a, потому что обыкновенная непромытая фильтровальная бумага большую часть содержит железо. -

Но если исследуемый металл ковкий, то его обыкновенно получают в виде расплавленного металлического зерна, которое большею частью уже на палочке может быть распознано с помощью лупы. Медь выделяется не в виде зерна, а в виде спекшейся красной массы. При раздавливании в агатовой ступке ковких металлов, последние образуют блестящие пластинки, отделяющиеся легко путем отмучивания водой от легкого угля. Для этой цели наклоняют агатовую ступочку и сбоку на массу пускают струю воды; при этом уголь всплывает наверх и уносится водой, металл же остается в ступке в виде блесков. Перенесенный на часовое стекло, он подвергается испытанию следующим образом:

Металл белого цвета (Pb, Sn, Ag, Pt).

Его [обрабатывают несколькими каплями разбавленной азотной кислоты и осторожно нагревают. Свинец и серебро растворяются легко, особенно при прибавлении небольшого количества воды. Серебро открывают прибавлением капли соляной кислоты, вследствие чего образуется растворимый в аммиаке белый осадок хлористого серебра. На свинец пробуют слабой серной кислотой, причем получается белый осадок сернокислого свинца.

Если металл не изменяется при действии на него азотной кислотой, то заключают о присутствии платины. Его растворяют в царской водке, выпаривают до суха, растворяют в каше воды и прибавляют каплю концентрированного раствора хлористого калия. Образование желтого кристаллического осадка указывает на присутствие платины. Если бы металл при обработке азотной кислотой обратился в белый нерастворимый окисел, то это свидетельствовало бы о присутствии олова. В последнем случае для испытания на олово растворяют другую металлическую пластинку в концентрированной соляной кислоте и на раствор действуют хлорной ртутью или окисью висмута и едким натром.

Цвет металла желтый или красный (Cu—Au).

Медь легко растворяется в азотной кислоте, и раствор с железисто-синеродистым калием дает красно-бурый осадок. Золото не растворяется в азотной кислоте, но только в царской водке. Если к выпаренному раствору прибавить хлористого олова, то выделяется металлическое золото фиолетово-бурой окраски.

с) Восстановление в стеклянной трубке.

Восстановление можно производить не только в шарике буры и на обугленной с содой палочке, но также и в стеклянной трубке при помощи металлического натрия, калия или магния.

Так, напр., следующим образом можно открыть малые количества фосфорной кислоты в ее безводных солях. Испытуемое вещество всыпается в стеклянную трубку диаметром в 3 мм. и длиной в 50 мм., запаянную с одного конца; в трубку же бросают маленький кусочек свернутого в цилиндр калия, освобожденного от петролеума (для чего

его отжимают между листами фильтровальной бумаги), или же кусочек магниевой проволоки, после чего нагревают трубку до размягчения стекла. Большею частью восстановление сопровождается воспламенением. По охлаждении стеклянную трубочку растирают в фарфоровой ступке, массу увлажняют, дыша на нее, причем явственно появляется запах фосфора того водорода.

Подобным же образом открывают галонды, фтор, серу и азот в органических веществах (об этом см. в соответствующих главах).

d) Восстановление в верхнем восстановительном пламени для получения металлических и окисных налетов.

В этой части пламени могут быть с большой легкостью открыты восстанавливаемые водородом и углем элементы, как, напр., мышьяк, сурьма кадмий, висмут, селен и теллур. Небольшую пробу кислото-

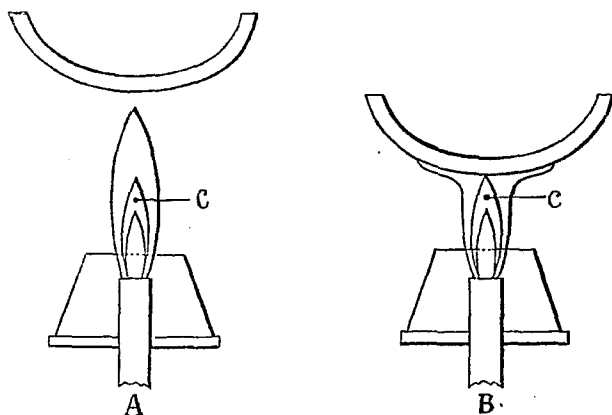


Рис. 3.

родного соединения вещества вносят при помощи тонкой асбестовой нити (платина при этом разрушается) в верхнюю восстановительную часть уменьшенного пламени; здесь окисел восстановится в летучий металл, который в силу своей летучести будет унесен в верхнее окислительное пламя, где опять превратится в окисел. Если теперь держать низко над пробой, как указано на рис. 3, под литерой В, фарфоровую наполненную водой и снаружи глазурированную чашку, то пары металла конденсируются на чашке в виде металлического налета. Напротив, если чашку держать несколько выше верхнего окислительного пламени (см. рис под лит. А), то на ней образуется тонкий, часто невидимый окисный налет.

В тех случаях, когда металлический налет должен быть обработан большими количествами растворителя, как это необходимо для открытия селена и теллура, образование металлического налета вызывают на пробирке, наполненной для охлаждения водой. Пробирку эту с полученным налетом вставляют в более широкую пробирку, в которой находится растворитель, и затем, если нужно, нагревают.

е) Восстановление на угле при помощи паяльной трубки.

Эта реакция производится при так называемом «предварительном испытании». Для этой цели в куске хорошего древесного угля (лучше всего липового) ножом делают маленькое углубление, в которое высыплют испытуемое вещество в количестве, помещающемся на кончике ножа, смешивают с двойным количеством обезвоженной соды и осторожно нагревают в восстановительном пламени паяльной трубки. Так как уголь — тело пористое, то он впитывает в себя также легко плавающие вещества, как щелочи. Остальные тела, благодаря присутствию соды, превратятся в карбонаты, которые при нагревании распадутся на окислы и углекислый газ. Из остающихся окислов окислы благородных металлов распадаются на кислород и металл без участия в этом процессе угля, остальные же под влиянием угля или восстанавливаются до металла или остаются без изменения. Так, CuO , PbO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , ZnO_2 , Fe_2O_3 , NiO и CoO дают металл или в виде сплавленного металлического зерна (Pb , Bi , Sb , Sn , Ag и Au), или в виде спекшегося металла (Cu) или, наконец, в виде серых металлических блесков (Fe , Ni , Co , Pt) Окиси цинка, кадмия и мышьяка не дают металлического зерна, несмотря на то, что они легко восстанавливаются углем до металла. Явление это обуславливается их большей летучестью; благодаря высокой температуре они превращаются в пар, который уносится по направлению пламени паяльной трубки; пары, попадая за пределы восстанавливающей зоны, достигают окислительного пламени, где сгорают в трудно-летучую окись; последняя осаждается на угле в виде характерно окрашенного налета за пределами нагреваемой зоны.

Цинк дает желтый налет, который при охлаждении становится белым, кадмий — бурый налет, окислы мышьяка — легко летучий белый налет. При улетучивании мышьяка появляется, кроме того, характерный чесночный запах. Свинец, висмут и олово дают также, кроме металлических зерен, типичные налеты окисей.

Соли азотной, азотистой, хлорноватой кислот и т. п. узнаются на раскаленном угле по быстрому сгоранию угля (вспыхиванию). Вспыхивание не следует смешивать с треском, который появляется при нагревании веществ с жидкими или газообразными включениями, как, напр., каменная соль, плавиковый шпат и т. п.: вещества эти, вследствие быстрого превращения в пар заключенной в них жидкости, разрываются и разбрасываются.

Некоторые тугоплавкие тела не просачиваются в уголь. Так, соединения, богатые кремневой кислотой, сплавленные с содой, дают шарики (стекла), которые только после продолжительного прокалывания теряют свою щелочь и оставляют неплавкую белую двуокись кремния. Точно так же относятся к прокалыванию на угле фосфорно-кислые и борнокислые соли, только они не оставляют неплавкой окиси, а сплавленные стекло. Неплавкие белые окиси, напр., кальция, стронция, магния, алюминия, и многие окиси редких металлов (Ауэровская кальциевая масса) светят необычайно сильно, причем тем ярче, чем сильнее их накалывание.

Подразделение металлов.

В аналитической химии мы распределяем металлы на пять групп:

К первой группе мы относим металлы, хлористые соединения которых трудно или совсем нерастворимы и сернистые соединения которых нерастворимы в разбавленных кислотах. Поэтому они могут осаждаться из растворов, как соляной кислотой, так и сероводородом.

Ко второй группе относятся металлы, хлористые соединения которых растворимы, а сернистые — нерастворимы в разбавленных кислотах. Они могут быть осаждаемы из своих растворов сероводородом в присутствии разбавленных кислот, но они не осаждаются соляной кислотой.

К третьей группе относятся металлы, сернистые соединения которых растворимы в разбавленных кислотах, но нерастворимы в воде и щелочах; сюда же относятся и те металлы, сернистые соединения которых под влиянием гидролиза распадаются на сероводород и гидраты окисей. Поэтому представители этой группы вполне осаждаются сероводородом только из щелочных растворов.

К четвертой группе относятся те металлы, сернистые соединения которых растворимы в воде, а углекислые соединения нерастворимы в присутствии хлористого аммония. Они осаждаются углекислым аммонием в присутствии хлористого аммония, но не осаждаются реактивами для вышеприведенных групп.

Пятая группа содержит магний и щелочи; они не осаждаются вышеприведенными реактивами.

Чтобы с точностью уметь производить анализ, нужно изучить не только реакции отдельных элементов, но также и чувствительность реакций. По величине образующегося осадка аналитик должен судить о приблизительных количествах найденного тела в исследуемом веществе. Но это возможно только тогда, когда опыты производятся с определенными весовыми количествами. Поэтому реактивы должны быть определенной крепости и действовать ими следует на известные весовые количества отдельных веществ. По предложению R. Blochmann'a (В. В. 1890, стр. 31) растворы отдельных веществ рекомендуется готовить: дунормальные, нормальные, полунормальные или десятично-нормальные. Уже много лет по моему настоянию в лаборатории Цюрихского Политехникума реактивы и растворы солей готовятся по этому принципу, и я сделал наблюдение, что начинающие аналитики, благодаря этому, гораздо быстрее знакомятся со стехиометрическими отношениями, чем при пользовании растворами произвольной концентрации, что было раньше почти обычным явлением.

Нормальным называют такой раствор, в одном литре которого находится один грамм-эквивалент соответствующего вещества, отнесенный к одному грамм-атому водорода, как к единице. По этому определению десятично-нормальный раствор содержит в литре $\frac{1}{10}$ грамм-эквивалента и т. д.

Так, напр., в литре каждой из нижеследующих нормальных кислот содержится:

Соляной кислоты: $\text{HCl} = 36.46 \text{ гр.}$, эквивалентных 1 грамм-атому водорода.

Серной кислоты: $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} = \frac{98.08}{2} = 49.04 \text{ гр.}$ эквивалентных 1 грамм-атому водорода.

Фосфорной кислоты: $\frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{3} = \frac{98.03}{3} = 32.68 \text{ гр.}$, эквивалентных 1 грамм-атому водорода.

Едкого натра: $\text{NaOH} = 40.06 \text{ гр.}$, эквивалентных 1 грамм-атому водорода.

Марганцовокислого калия: $\frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158.15}{5} = 31.63 \text{ гр.}$, эквивалентных 1 грамм-атому водорода (стр. 4).

Двухромовокислого калия: $\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \frac{294.5}{6} = 49.08 \text{ гр.}$, эквивалентных 1 грамм-атому водорода (стр. 5).

Значительное преимущество такой системы состоит в том, что всегда известно количество какого-либо раствора, которое необходимо для того, чтобы реакция с данным количеством другого раствора пошла до конца. Так, 1 *куб. см.* нормального раствора едкого натра требует для нейтрализации 1 *куб. см.* нормальной или 2 *куб. см.* полунормальной или 10 *куб. см.* десятично-нормальной кислоты.

Точно так же 1 *куб. см.* нормального раствора хлористого бария требует точно 1 *куб. см.* нормальной серной кислоты или 1 *куб. см.* какого-либо нормального раствора сернокислой соли, чтобы реакция осаждения сернокислого бария протекла до конца.

Обыкновенные лабораторные реактивы суть:

I. Концентрированные кислоты.

	Удельн. вес.	Весовой процент.
1. Соляная	1.189	37.9
2. Азотная	1.386	62.64
3. Серная	1.840	96.0

II. Разбавленные кислоты, $\frac{2}{1}$ нормальные.

1000 *куб. см.* содержат:

1. Соляной	72.92 гр.
2. Азотной	126.10 >
3. Серной	98.08 >
4. Уксусной	120.08 >
5. Винной	150.06 >

III. Концентрированные щелочи.

1. Концентр. аммиак (уд. в. = 0·905) с 27·00% NH₃.

IV. Разбавленные щелочи, ²/₁ нормальные.

1000 куб. см. содержат:

1. Едкого натра 80·12 гр.
2. Едкого кали 112·32 »
3. Аммиака 70·10 »

V. Соли.

а) ²/₁ нормальные.

1000 куб. см. содержат:

1. Углекислого аммония (NH₄)₂CO₃ 96·08 гр.
2. Хлористого аммония (NH₄Cl) 106·98 »
3. Углекислого натрия (Na₂CO₃) 106·10 »
4. Сернистого аммония ((NH₄)₂S) — »

б) ¹/₁ нормальные.

1000 куб. см. содержат:

1. Уксуснокислого натрия (NaC₂H₃O₂+3 H₂O) = 136·14 гр.
2. Фосфорнокислого натрия (Na₂HPO₄+12 H₂O) $\frac{358·35}{3}$ = 119·45 »
3. Хлорноватистого натрия (NaOCl) $\frac{74·5}{2}$ = 37·25 »
4. Азотистокислого натрия (NaNO₂) 69·09 = 69·09 »
5. Азотистокислого калия (KNO₂) 85·19 = 85·19 »
6. Двуххромовокислого калия (K₂Cr₂O₇) $\frac{294·5}{6}$ = 49·08 »
7. Хлористого кальция (CaCl₂+6 H₂O) $\frac{219·02}{2}$ = 109·51 »
8. Сернокислого магния (MgSO₄+7 H₂O) $\frac{246·56}{2}$ = 123·28 »
9. Хлористого бария (BaCl₂+2 H₂O) $\frac{244·34}{2}$ = 122·17 »
10. Хлорного железа (FeCl₃) $\frac{162·25}{3}$ = 54·08 »
11. Железистосинеродистого калия (K₄[Fe(CN)₆]+3 H₂O) $\frac{422·9}{4}$ = 105·72 »
12. Уксуснокислого свинца (Pb(C₂H₃O₂)₂+3 H₂O) $\frac{379·02}{2}$. = 189·51 »

13. Хлористого олова ($\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) $\frac{225 \cdot 44}{2}$ = 112·72 *гр.*
 14. Азотнокислой соли закиси ртути ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) $\frac{524 \cdot 68}{2}$. = 262·34 »
 15. Азотнокислого кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) $\frac{291 \cdot 20}{2}$. . = 145·6 »

с) $1/2$ нормальные.

1000 *куб. см.* содержат:

16. Щавелевокислого аммония ($\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$) $\frac{142 \cdot 10}{4}$. = 35·52 *гр.*
 17. Азотнокислого висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$) $\frac{484 \cdot 72}{6}$. = 80·79 »
 18. Хлорной ртути (HgCl_2) $\frac{2 \cdot 1 \cdot 2}{4}$ = 67·8 »
 19. Серноватистокислого натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$) $\frac{248 \cdot 32}{2}$. = 124·16 »
 20. Бромистого натрия ($\text{NaBr} + 2 \text{H}_2\text{O}$) $\frac{139 \cdot 05}{2}$ = 69·52 »¹⁾
 или (NaBr) $\frac{103 \cdot 01}{2}$ = 51·50 »
 21. Цианистого калия (KCN) $\frac{65 \cdot 19}{2}$ = 32·59 »
 22. Иодистого калия (KI) $\frac{166 \cdot 12}{2}$ = 83·06 »
 23. Роданистого калия (KCNS) $\frac{97 \cdot 25}{2}$ = 48·62 »
 24. Кислой мышьяковокалневой соли (KH_2AsO_4) $\frac{180 \cdot 17}{6}$. . = 30·03 »
 25. Сернокислого цинка ($\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) $\frac{287 \cdot 6}{4}$ = 71·9 »
 26. Сернокислого марганца ($\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$) $\frac{223 \cdot 14}{4}$. . . = 55·78 »
 27. Сернокислого никкеля ($\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) $\frac{280 \cdot 9}{4}$ = 70·22 »
 28. Сернокислого кадмия ($3 \text{CdSO}_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$) $\frac{769 \cdot 5}{12}$. . . = 64·12 »
 29. Сернокислой меди ($\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$) $\frac{249 \cdot 76}{4}$ = 62·44 »

¹⁾ Выкристаллизованный при температуре ниже 30°C бромистый натрий получается с 2 H_2O ; выше этой температуры он безводен.

30. Хромовых квасцов $(CrK(SO_4)_2 + 12 H_2O) \frac{499 \cdot 61}{6} \dots = 83 \cdot 27 \text{ гр.}$
 31. Квасцов $AlK(SO_4)_2 + 12 H_2O) \frac{474 \cdot 61}{6} \dots = 79 \cdot 10 \text{ »}$

d) $\frac{1}{10}$ нормальные.

1000 куб. см. содержат:

32. Уксуснокислого уранила $(UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O) \frac{425 \cdot 60}{20} = 21 \cdot 28 \text{ гр.}$
 33. Азотнокислого серебра $(AgNO_3) \frac{169 \cdot 97}{10} \dots = 17 \cdot 0 \text{ »}$

VI. Насыщенные растворы.

100 гр. раствора содержит при 15°C:

- | | | |
|----------------------------------|----------|--|
| 1. Сероводородная вода | 0·48 гр. | H ₂ S |
| 2. Баритовая вода | 5·95 » | Ba(OH) ₂ + 8 H ₂ O |
| 3. Известковая вода | 0·13 » | CaO |
| 4. Гипсовая вода | 0·26 » | CaSO ₄ + 2 H ₂ O |
| 5. Хлорная вода | 0·73 » | Cl |
| 6. Бромная вода | 3·66 » | Br |

В лаборатории Цюрихского Политехникума растворы эти готовятся в количествах по 5 литров. Чтобы приготовление этих растворов совершалось, по возможности, быстро и достаточно точно для целей качественного анализа, рекомендуется заказать колбы пятилитровой емкости, снабженные на шейке меткой, а также жестяные коробки с дробью, вес которых был бы равен весу того количества вещества, которое должно быть растворено в 5 литрах. Для приготовления разбавленных кислот и аммиака мы пользуемся небольшими цилиндрами, которые так градуированы, что в них отмеряют необходимое количество концентрированной продажной кислоты и затем разбавляют до пяти литров. Так, напр., дают:

278 куб. см. конц. серной кислоты	5 литров	$\frac{2}{1}$	норм. кислоты.
726 » » » азотной кислоты	5 »	$\frac{2}{1}$	» »
809 » » » соляной кислоты	5 »	$\frac{2}{1}$	» »
1922 » 30%-ной уксусной кислоты	5 »	$\frac{2}{1}$	» »
698·5 » конц. аммиака	5 »	$\frac{2}{1}$	» »

Определение чувствительности реакций.

Чем меньше количество вещества, открываемого соответствующим реактивом при данной концентрации, по истечении определенного промежутка времени, тем чувствительнее реакция. Представим себе вещество растворенным в 100 *к. см.* жидкости; время, необходимое для реакции, установим в 2—3 минуты и, как предел чувствительности, обозначим то минимальное количество соответствующего вещества, которое может быть открыто при этих условиях.

При помощи нескольких примеров мы поясним способ такого рода определений.

Магниевые соли осаждаются посредством фосфорнокислого натрия в присутствии хлористого аммония и аммиака в виде фосфорнокислой аммониевомагниевоы соли. Какова же чувствительность этой реакции? Возьмем 1 *к. с.* нашего нормального раствора сернокислого магния, прибавим к нему три капли хлористого аммония, три капли крепкого аммиака и 2—3 капли фосфорнокислого натрия: тотчас же образуется характерный белый осадок. Разбавим теперь нормальный раствор сернокислого магния в 10 раз и повторим этот опыт с 1 *к. с.* разбавленного раствора и т. д. до тех пор, пока еще образуется видимый осадок. Результат будет следующий:

1 *к. с.* $\frac{1}{1}$ норм. Mg-раств., в 100 *к. с.* которого содержится 1·2 *гр.* Mg реагирует тотчас.

1 *к. с.* $\frac{1}{10}$ норм. Mg-раств., в 100 *к. с.* которого содержится 0·12 *гр.* Mg реагирует тотчас.

1 *к. с.* $\frac{1}{100}$ норм. Mg-раств., в 100 *к. с.* которого содержится 0·012 *гр.* Mg реагирует тотчас.

1 *к. с.* $\frac{1}{1000}$ норм. Mg-раств., в 100 *к. с.* которого содержится 0·0012 *гр.* Mg реагирует спустя несколько секунд.

1 *к. с.* $\frac{1}{10000}$ норм. Mg-раств., в 100 *к. с.* которого содержится 0·00012 *гр.* реагирует через 1—2 минуты.

Таким образом, при содержании 0·00012 *гр.* в 100 *к. с.* раствора магний может быть открыт в течение 1—2 минут. Для открытия меньших количеств раствор необходимо концентрировать посредством выпаривания.

Эту реакцию можно считать очень чувствительной. Значительно менее чувствительны следующие реакции на калий:

а) Реакция с платинохлористоводородной кислотой (стр. 39).

1 *к. с.* $\frac{1}{5}$ норм. KCl-раств., в 100 *к. с.* которого содержится 0·78 *гр.* K реагирует с одной каплей $H_2[PtCl_6]$ (100 *к. с.* 10 *гр.* Pt) тотчас.

1 *к. с.* $\frac{1}{50}$ норм. KCl-раств., в 100 *к. с.* которого содержится 0·078 *гр.* К не реагирует по истечении трех минут.

1 *к. с.* $\frac{1}{25}$ норм. KCl-раств., в 100 *к. с.* которого содержится 0·156 *гр.* К не реагирует через три минуты, но реагирует по прибавлении двух капель алкоголя.

1 *к. с.* $\frac{1}{16\cdot7}$ норм. KCl-раств., в 100 *к. с.* которого содержится 0·234 *гр.* К реагирует тотчас при помешивании.

Таким образом, границы чувствительности лежат между 0·156 и 0·234 *гр.* К в 100 *куб. см.*

Для определения калия в растворе меньшей крепости, чем 0·154—0·234 в 100 *куб. см.*, необходимо сильно концентрировать последний.

б) Реакция с винной кислотой (стр. 40).

1 *к. с.* $\frac{1}{5}$ норм. KCl-раств., в 100 *к. с.* которого содержится 0·78 *гр.* К реагирует тотчас с двумя каплями уксуснокислого натрия и двумя каплями концентрир. раствора винной кислоты.

1 *к. с.* $\frac{1}{50}$ норм. KCl-раств., в 100 *к. с.* которого содержится 0·078 *гр.* К реагирует через 1—2 минуты при сильном взбалтывании.

Это может считаться пределом чувствительности данной реакции.

Начинающий химик, производя все реакции по вышеописанному способу, очень быстро осваивается с условиями растворимости различных солей.

Реакции металлов (катионов).

Мы начинаем с металлов V группы, потому что знание их реакций необходимо для понимания всех остальных групп.

Группа V. Щелочи.

Калий, натрий, аммоний [цезий, рубидий, литий].

Металлы этой группы разлагают воду при обыкновенной температуре, выделяя водород и образуя гидраты окисей сильной щелочной реакции, которые не теряют своей гидратной воды при прокаливании. Окиси R_2O в чистом виде получаются с трудом (посредством осторожного нагревания металлов на воздухе; при этом образуются легко перекиси).

Соли этих металлов большей частью бесцветны и растворимы в воде.

Из них показывают в водном растворе щелочную реакцию: углекислые соли, дву- и трехметаллические соли фосфорной кислоты, цианистые и борнокислые соли, сульфиды и силикаты (гидролиз).

Соли щелочных металлов более или менее летучи и окрашивают в характерные цвета несветящееся пламя бунзеновской горелки.

Калий = К. Ат. в. = 39·15.

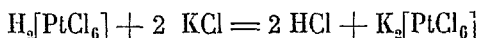
Уд. в = 0·87. Т. пл. (точка плавления) = 62·5°С.

Местонахождение: Калий входит в состав различных минералов, напр., сильвина (KCl), правильной сист., и карналлита (MgCl₂, KCl + 6 H₂O), ромбической, встречающихся в Стассфурте вместе с каменной солью и ангидритом в так называемых «отбросных солях». Он входит в состав селитры (KNO₃) (ромбические призмы). Далее калий встречается в очень многих силикатах; так, в моносимметрическом полевоом шпате (адуляр) (KAlSi₃O₈) и мусковите (калийная слюда) (KH₂Al₃Si₃O₁₂), моносимметрической с.; в растениях в виде органических солей, которые, при озелении растений, переходят в углекислый калий (поташ).

Реакции мокрым путем.

Калий образует очень мало трудно-растворимых солей; наиболее трудно растворимы хлороплатинат, кислая соль винной кислоты и соль хлорной кислоты, почему ими пользуются для открытия калия.

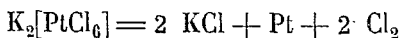
1. Платинохлористоводородная кислота (H₂[PtCl₆])¹⁾ дает в концентрированных растворах желтый кристаллический осадок:



который состоит из октаэдров правильной системы (видимых ясно в лупу). В не очень концентрированных растворах солей калия осадок часто не получается сразу, но образование его ускоряется трением стеклянной палочкой о стенки пробирки.

Это наблюдается всегда при образовании кристаллических осадков. Раствор до выпадения осадка пересыщен, механическое же воздействие на него вызывает выделение осадка.

Характерно отношение хлороплатината калия к прокаливанию; он распадается при этом на хлор, платину и хлористый калий:



Если остаток от прокаливании обработать водой и отфильтровать от платины, то полученный фильтрат с платинохлористоводородной кислотой снова дает желтый кристаллический осадок K₂[PtCl₆] (отличие от хлороплатината аммония).

¹⁾ Хлорная платина (PtCl₄) с кальевыми солями не дает осадка. Только после долгого стояния, путем присоединения к ней KCl, образуется K₂(PtCl₆), который затем и осаждается. Платинохлористоводородная кислота — двухосновна; она получается посредством растворения платины в царской водке. Раствор этого реактива готовят так, чтобы в 100 куб. см. его содержалось 10 гр. платины.

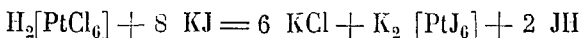
Растворимость хлороплатината калия в воде.

В 100 частях воды растворяется:

При	0°—0.70	частей	$K_2[PtCl_6]$
»	10°—0.90	»	»
»	20°—1.12	»	»
»	100°—5.18	»	»

В насыщенном растворе KCl, равно как и в 75%-ном спирите, он почти нерастворим.

Для этой реакции лучше всего пользоваться хлористым калием. Подптый калий от прибавления платинохлористоводородной кислоты окрашивается в интенсивный буро-красный цвет, так как образуется растворимая соль $K_2[PtCl_6]$ ¹⁾:

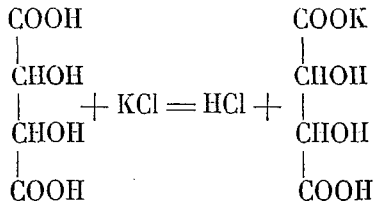


Таким образом осадок не образуется.

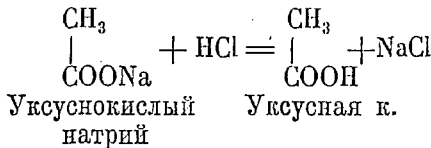
Точно также не осаждаются цианистый калий платинохлористоводородной кислотой, потому что образуются растворимые комплексные платиноцианистые соединения.

Если калий находится в виде подптой или цианистой соли, то его превращают в хлористое соединение, выпаривая с конц. соляной кислотой, и затем уже производят реакцию на калий платинохлористоводородной кислотой.

2. Винная кислота ($C_4H_6O_6$) дает в не слишком разбавленных нейтральных растворах белый кристаллический осадок кислой виннокислотной соли (ромбической сист., гемидрической формы).



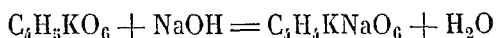
Кислая виннокислотная соль легко растворима в минеральных кислотах и значительно труднее в уксусной кислоте и воде; в 100 частях воды растворяется при 10°C 0.425 гр. соли. Прибавлением к испытуемому раствору уксуснокислого натрия можно заменить освобождающуюся от действия реактива минеральную кислоту уксусной.



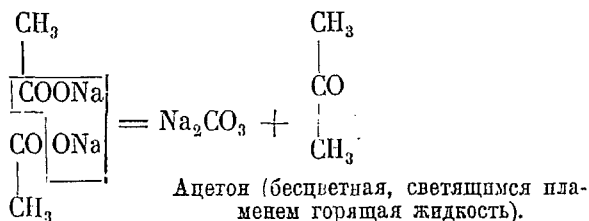
отчего реакция становится значительно чувствительнее. Трение о стенки пробирки ускоряет образование осадка. Ослабление действия минераль-

¹⁾ Н. Топсёе. Jahresbericht, 1870, стр. 389.

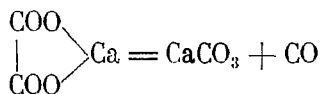
ной кислоты едким натром недопустимо, потому что с прибавлением едкого натра до нейтральной реакции в растворе образуется виннокислый калий-натрий (сегнетова соль)



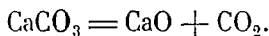
который, как и все нейтральные виннокислые соли щелочей, очень легко растворим, и осадок поэтому не появился бы. При прокаливании кислого виннокислого камня выделяются продукты сухой перегонки (запах пригорелого сахара) и в остатке получаются уголь и углекислый калий. Прокаленная масса, облитая соляной кислотой, сильно шипит. Свойство это присуще не одному только кислому виннокислому камню, но всем солям органических кислот: они оставляют при прокаливании углекислую соль и, в случае нелетучести органической кислоты, происходит также сильное обугливание; в иных случаях обугливание бывает только слабое или же его совсем не бывает. Углекислая соль при этом не всегда остается без изменения: она часто распадается на углекислый газ и соответствующую окись или, если последняя способна восстанавливаться, то вместе с углем получается металл. Так, уксуснокислый натрий дает углекислый натрий и ацетон при незначительном обугливании:



Щавелевокислый кальций при слабом прокаливании дает углекислый кальций и окись углерода, горящую синим пламенем:



При сильном прокаливании углекислый кальций распадается на угольный ангидрид и известь:

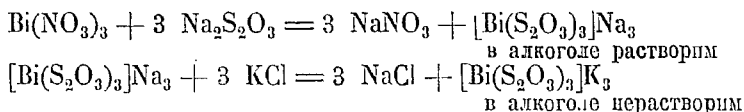


Серебряная, свинцовая, железная и многие другие соли винной кислоты оставляют при прокаливании уголь и металл.

3. Двойная серноватистокислая соль висмута и натрия (Реакция Карно ¹⁾). Если к капле полунормального раствора азотнокислого висмута прибавить 2—3 капли такого же раствора серноватистокислого натрия и 10—15 куб. см. абсолютного алкоголя (могущую при этом образоваться муть слова растворяют осторожным прибавлением воды) и

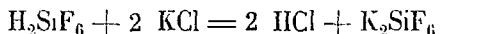
¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 1897, стр. 512.

затем ко всему прилить немного раствора калиевой соли, то получается желтый осадок двойной серноватистокислой соли калия и висмута:



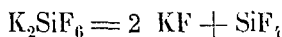
В присутствии хлористого аммония реакция не происходит¹⁾.

4. Кремнефтористоводородная кислота (H_2SiF_6), прибавленная в большом избытке к раствору калиевой соли, осаждает студенистый кремнефтористоводородный калий:

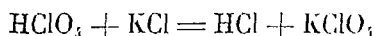


трудно растворимый в воде и разбавленных кислотах, нерастворимый в 50%-ном спирале.

При прокаливании улетучивается фтористый кремний и остается фтористый калий:



5. Хлорная кислота (HClO_4) осаждает белый кристаллический осадок хлорнокислого калия:



В 100 ч. воды растворяется при 0°—0.07 ч. KClO_4 , при 100°C.—19.8 ч. KClO_4 .

Реакции сухим путем.

Соединения калия окрашивают несветящееся газовое пламя в фиолетовый цвет. В присутствии даже незначительных количеств натрия фиолетовое пламя калия совершенно маскируется желтым натриевым пламенем. Но если смотреть на пламя через кобальтовое стекло или раствор индиго, то будут проходить только розово-фиолетовые лучи калия, желтые же лучи натрия будут совершенно поглощены.

Спектр. Калий дает характерный спектр: в красной части спектра одну особенно яркую линию и в ультра-фиолетовой части две бледные линии (см. таблицу спектров).

Натрий = Na. Ат. в. = 23.05.

Уд. вес = 0.97. Т. пл. = 95.6°C.

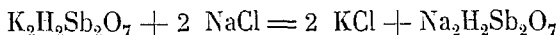
Натрий в природе чрезвычайно распространен. Важнейшее его соединение—хлористый натрий, поваренная соль, NaCl , правильной сист., со спайностью по ∞ 0 ∞ . Она встречается в мощных залежах, часто в совершенно чистом состоянии в виде каменной соли, большею же частью с примесью глины, ангидрита и гипса. Важнейшие местонахождения ее суть: Стассфурт около Магдебурга и Величка в Галиции. Далее, она встречается растворенной во многих соляных рассолах, как, например, в Рейхенгалле, Рейфсельде, Бэ, Якт-

¹⁾ Частное сообщение W. Wislicenus'a.

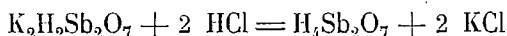
фельде и т. д., в морской воде и во многих соляных озерах. Кроме того, натрий встречается в виде углекислой соли, напр., термонарит ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), ромбической сист.; натрит (сода) ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$), моносимметрической сист.; трона $\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{NaHCO}_3 \end{array} \right\} + 2 \text{H}_2\text{O}$, той же системы; он входит в состав натриевой или чилийской селитры (NaNO_3) гексагональной с., ромбоэдрической формы, криптолита (AlF_6N_3), ассимметрической с., и в состав многих силикатов, напр., натрового полевого шпата (альбит) ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), моносимметрической с. и проч.; встречается также в виде тинкала ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$) (бура), моносимметрической с.

Реакции мокрым путем.

1. Кислый пиросурьмянокислый калий ¹⁾ ($\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) дает в нейтральном или слабо-щелочном растворе постепенно появляющийся тяжелый, белый кристаллический осадок, образующийся быстрее при трении стеклянной палочкой о стенки сосуда:



Применение кислых растворов недопустимо, так как может образоваться аморфный осадок пиросурьмяной кислоты:



Равным образом в растворах не должно быть, кроме щелочей, других металлов, так как последние дают также осадки (большею частью аморфные).

2. Винная и платинохлористоводородная кислота не дают никаких осадков, потому что соответственные их соли в воде легко растворимы. Хлороплатинат натрия окрашен в оранжевый цвет и легко растворим в абсолютном спирите (отличие от калия).

Перекись натрия Na_2O_2 .

Это вещество, ставшее вследствие его энергичных окисляющих свойств продажным препаратом, получают путем сжигания сухого натрия на воздухе в виде тяжелого желтоватого порошка, обладающего следующими характерными реакциями.

Отношение к воде. От прибавления к этому веществу небольшого количества воды происходит энергичное выделение кислорода (тлеющая лучина загорается) ²⁾, сопровождаемое сильным нагреванием и кипением. Вода разлагает перекись натрия по уравнению:



Так как при этой реакции выделяется довольно значительное количество тепла, то часть перекиси водорода разлагается на воду и кислород.

¹⁾ О приготовлении раствора кислого пиросурьмянокислого калия см. конец главы «В. Соединения пятиокиси сурьмы».

²⁾ При этом может произойти взрыв, так как продажный продукт иногда содержит металлический натрий, который при действии на воду выделяет водород, образующийся же одновременно кислород дает с последним гремучий газ, взрывающийся от приближения к нему тлеющей лучины. (Частное сообщение E. Constanta).

Но если перекись натрия вносить небольшими порциями в охлажденную льдом воду, то этим устраняется нагревание, отчего кислород почти не выделяется и получается прозрачный сильно-щелочной раствор, показывающий все реакции перекиси водорода.

Перекись натрия, помещенная на часовой стекле под колоколом подле чашечки с водой, переходит при истечении 12 часов в белый гидрат ($\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$), растворяющийся при обыкновенной температуре в воде без выделения кислорода.

Реакции перекиси водорода.

а) В кислом растворе.

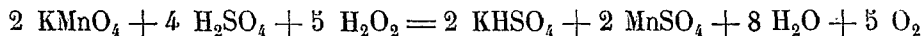
Водный раствор перекиси натрия может быть применен для реакции на перекись водорода после предварительного подкисления охлажденного раствора разбавленной серной кислотой.

1. Серноокислый титан дает заметное желтое окрашивание, происходящее от образования надтитановой кислоты.

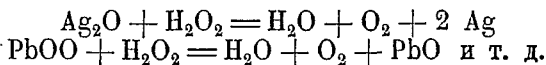
Это—чувствительнейшая реакция на перекись водорода. Необходимый для реакции серноокислый титан готовят путем сплавления 1 части продажной двуокиси титана с 15—20 ч. пирросернокалиевой соли и растворения полученного сплава по охлаждении в холодной разбавленной серной кислоте.

2. Хромовая кислота. Если взболтать кислый раствор перекиси водорода с эфиром, не содержащим алкоголя, затем прибавить ничтожное количество раствора двуххромовокислого калия и снова взболтать, то плавающий на поверхности эфирный слой окрасится в красивый синий цвет, вследствие образования надхромовой кислоты. По Al. Lebneg'у с помощью этой реакции можно открыть $\frac{1}{10}$ *mgr.* перекиси водорода ¹⁾.

3. Марганцовая кислота в кислом растворе, выделяя кислород, обесцвечивается:



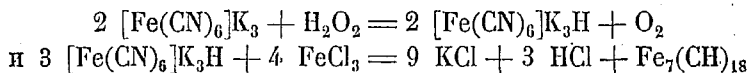
Подобно марганцовой кислоте, восстанавливаются перекисью водорода, выделяя кислород, и многие другие окиси и перекиси; так, напр., Ag_2O , Pb_3O_4 , PbH_2 , MnO_2 и проч.:



4. Железосинеродистый калий и хлорное железо. Прибавив к нейтральному, по возможности, очень разбавленному раствору хлорного железа ничтожное количество (следы) железосинеродистого калия так,

¹⁾ При испытании на перекись водорода необходимо всегда проделать предварительный опыт с эфиром и хромовой кислотой отдельно, потому что первый, сам по себе, часто показывает реакцию перекиси водорода. Эфир, постоявший некоторое время на воздухе, содержит всегда небольшие количества перекиси этила (C_2H_5)₂O₂?, которая относится к хромовой кислоте, как перекись водорода. *Barthelot* (Bull. 36, 5, 72). Чтобы освободить эфир от этого соединения, оставляют его на ночь над натрием и затем подвергают его отгонке.

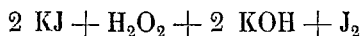
чтобы жидкость была заметно окрашена в желтый цвет, и прилив затем почти нейтральный раствор перекиси водорода, мы получим вскоре зеленый раствор, из которого, спустя некоторое время, выделится берлинская лазурь. При этом железосинеродистый калий восстанавливается в железистосинеродистый, дающий с хлорным железом берлинскую лазурь.



По Schönbein'у (J. f. pr. Ch. 67, стр. 67, 1860) этот способ дает возможность открывать ничтожнейшие следы перекиси водорода ($\frac{2}{100}$ мгр. H_2O_2 в 1 литре).

Но так как железосинеродистый калий восстанавливается в железистосинеродистый калий и многими другими веществами (SnCl_2 , SO_2 и т. ц.), то эта реакция может привести к ошибочному заключению.

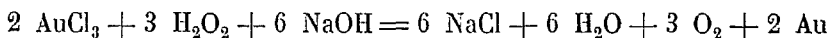
5. Иоднокалиевый крахмал. От прибавления перекиси водорода к кислому раствору иоднокалиевого крахмала тотчас образуется синее окрашивание:



Посредством этой реакции могут быть открыты $\frac{5}{100}$ мгр. H_2O_2 в 1 литре.

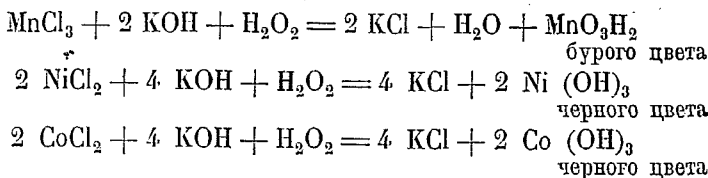
b) В щелочном растворе.

1. Хлорное золото при обыкновенной температуре восстанавливается, выделяя кислород, до металла. Последний большей частью осаждается в виде мельчайшего порошка, кажущегося в отраженном свете коричневым, а в проходящем—зелено-синим.



При употреблении очень разбавленного раствора соли золота металлическое золото иногда выделяется на стенках пробирки в виде сплошной золотисто-желтой пленки.

2. Марганцовые, никкелевые и кобальтовые соли дают осадки бурого и черного цвета.



Хлорватистые соли дают с марганцовыми, никкелевыми и кобальтовыми солями те же реакции, что и перекись водорода, но с хлорным золотом не дают.

Главные реакции натрия суть:

Реакции сухим путем.

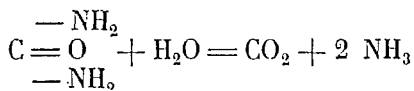
Соли натрия окрашивают несветящееся газовое пламя в монохроматический желтый цвет, легко отличаемый от желтого пламени

светильного газа следующим образом. Если мы осветим белым светом (все накаленные твердые тела испускают белый свет) какое-либо тело, окрашенное в оранжевый цвет, напр., палочку сургуча или кристалл двуххромовокислого калия, то красные и желтые лучи будут отражены, и тело будет казаться нам оранжевым. Но при освещении того же самого тела монохроматическим натриевым светом будут отражаться только желтые лучи: тело будет казаться желтым (очень чувствительно).

Спектр: желтая линия, совпадающая с линией D солнечного спектра. Эта реакция необычайно чувствительна: $\frac{1}{10000000}$ часть миллиграмма натрия может быть открыта при помощи спектра.

Аммоний = NH_4 . Ат. вес = 18·042.

Местонахождение: в небольших количествах находится в воздухе в виде углекислой и азотистокислой солей; в трещинах действующих вулканов в виде хлористого аммония (NH_4Cl). Производные аммония образуются при гниении азот содержащих органических веществ: белковых веществ, мочевины и т. д.:



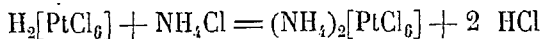
а также при сухой перегонке многих азот содержащих веществ, как, напр., каменный уголь, рог, волос и т. д.

Хотя аммоний известен только в виде своей амальгамы, тем не менее мы вправе рассматривать его, как металл, потому что аммонийные соли при электролизе распадаются на катион $\text{NH}_4(\text{NH}_3 + \text{H})$ и соответственный анион, а также и потому, что соли аммония изоморфны с солями калия.

Реакции мокрым путем.

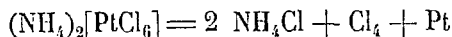
Аммонийные соли по многим своим реакциям весьма сходны с солями калия; так, они дают с

1. Платинохлористоводородной кислотой желтый кристаллический осадок:

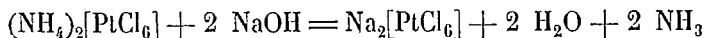


Эта соль отличается от соответственной калиевой соли

а) своим отношением к прокаливанию; она оставляет только платину:

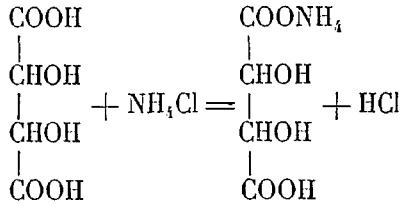


б) своим отношением к сильным основаниям, при обработке которыми появляется запах аммиака:

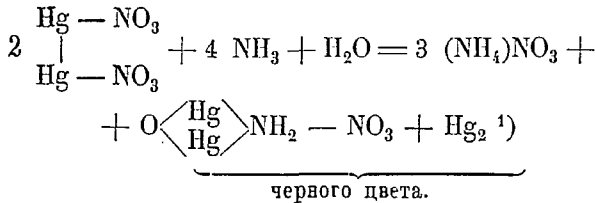


2. Винная кислота дает, как и с калиевыми солями, белый кристаллический осадок кислого виннокислого аммония. Прибавление ук-

суснокислого натрия и трение о стенки пробирки благоприятствуют образованию осадка:



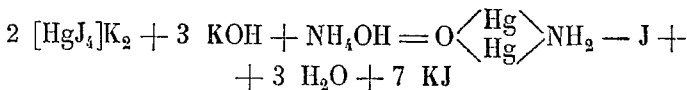
Кислый виннокислый аммоний, как и соответственная калиевая соль, растворим в щелочах и минеральных кислотах. От калиевой соли он отличается своим отношением к прокаливанию: остается только уголь, и остаток, облитый соляной кислотой, не шипит; далее, он выделяет аммиак при нагревании с едкой щелочью. Присутствие аммонийных солей устанавливается значительно точнее, чем с вышеприведенными реактивами, путем нагревания их с сильными щелочами; большую часть применяют едкий натр. При этом все аммонийные соли выделяют аммиак, который узнается по запаху, по способности окрашивать в черный цвет бумагу, пропитанную азотнокислой солью закиси ртути:



по окрашиванию красной лакмусовой бумаги в синий цвет и далее по образованию с хлористым водородом (стеклянная палочка, смоченная концентрированной соляной кислотой) густого облака нашатыря:



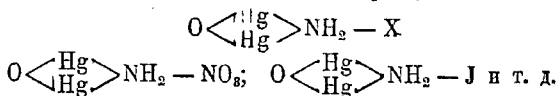
Вышеприведенные реакции недостаточны для открытия таких минимальных количеств аммиака, какие встречаются в питьевых и минеральных водах. В этом случае пользуются реактивом Nessler'a (щелочной раствор ртутноподистоводородного калия: $[\text{HgJ}_4]\text{K}_2$). Большие количества аммиака дают бурый осадок:



¹⁾ При действии NH_3 на $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ образуется основание Миллона:



которое при обработке кислотами дает соли следующего состава:



громдой красящей силы, так что малейшие следы аммиака узнаются уже по заметному желтому окрашиванию жидкости.

Для открытия аммиака с помощью этой реакции в какой-либо питьевой воде поступают следующим образом:

Прежде всего необходимо из аппарата (рис. 4) вполне удалить могущий в нем заключаться аммиак. Для этой цели в реторту с поднятой вверх шейкой вливают 500 ж. с. колодезной воды, прибавляют 1 ж. с. насыщенного и прокипяченного раствора соды и приступают к перегонке. (Конец ретортной шейки вставляется в трубку холодильника; при этом не следует соединять каучуком, так как последний вполне заменяется образующейся конденсационной водой.)

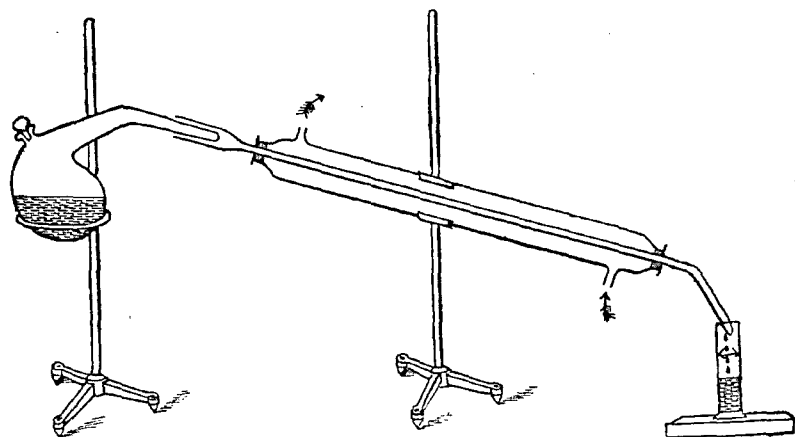


Рис. 4.

Перегонку продолжают до тех пор, пока 50 ж. с. дистиллята, собранного в небольшой цилиндр из белого стекла, емкостью в 50 ж. с., от смешения с 1 ж. с. Несслеровского реактива не дадут в течение $\frac{1}{4}$ часа и следов желтого окрашивания. С этого момента аппарат готов для производства самого опыта.

Производство опыта. Опорожняют через тубулус реторту, вливают в нее 500 ж. с. исследуемой воды, 1 ж. с. насыщенного раствора соды и отгоняют затем 50 ж. с., к которым прибавляют 1 ж. с. Несслеровского раствора и размешивают. В присутствии больших сравнительно количеств аммиака тотчас появляется желтое окрашивание, становящееся оранжевым, спустя некоторое время; при очень больших количествах получается бурый осадок, но если в воде только следы аммиака, то жидкость окрасится в слабо-желтый цвет лишь после некоторого стояния.

Применяемый для этого раствор Несслера¹⁾ готовится следующим образом: растворяют в фарфоровой чашке 6 гр. хлорной

¹⁾ S. W. Winkler. Ch. Cent. VI. 1899 II, стр. 320.

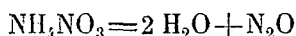
ртути в 50 % с. воды, не содержащей NH_3^1), нагретой до 80°C , прибавляют 7,4 гр. иодистого калия, растворенного в 50 % с. воды, дают охладиться, сливают жидкость с осевшего осадка, трижды промывают осадок декантированием холодной водой (по 20 % с.), чтобы удалить по возможности весь образовавшийся хлористый калий. После этого прибавляют 5 гр. иодистого калия и небольшое количество воды для растворения подной ртути. Полученный таким образом раствор сливают в колбу, емкостью в 100 % с., прибавляют 20 гр. NaOH , растворенного в малом количестве воды и по охлаждению раствора последний разбавляют водою до 100 % с. Как только жидкость сделается совершенно прозрачной, ее при помощи сифона осторожно переливают в чистую склянку и сохраняют в темном месте.

Реакции сухим путем.

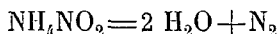
Очень характерно отношение аммонийных солей к прокаливанию к калильной трубке (маленькая пробирка).

Все аммонийные соли вполне летучи, частью без разложения, частью же с разложением, за исключением тех, которые содержат огнепостоянные кислоты (борная, фосфорная, хромовая, молибденовая, вольфрамовая и ванадиевая кислоты).

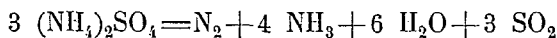
Без разложения летучи только галоидные соединения; они дают белый возгон. Все аммонийные соли, претерпевающие при прокаливании разложение, отщепляют воду, так, напр., азотнокислая соль дает: воду и закись азота:



азотистокислая соль: воду и азот:



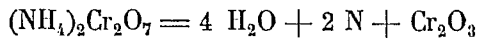
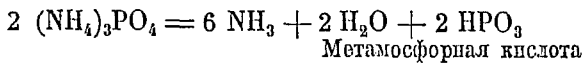
сернокислая соль: воду, азот, аммиак и сернистый ангидрид:



соль щавелевой кислоты: воду, много аммиака, углекислоту, окись углерода и синерод, последний только к концу реакции; лучше всего он узнается по запаху.

¹⁾ Не содержащую NH_3 воду получают посредством перегонки обыкновенной дистиллированной или хорошей колодезной воды по прибавлении небольшого количества соды. Первые порции дистиллята, всегда содержащие аммиак, до тех пор отбрасываются, пока Несслеровский реактив не дает отрицательного результата, что бывает по отгонке приблизительно $\frac{1}{4}$ части первоначального объема воды. С этого момента получающиеся отгоны свободны от аммиака, и воду можно применять для изготовления Несслеровского реактива. Перегонку необходимо прервать, как только $\frac{1}{6}$ первоначального количества перейдет в дистиллят, так как остаток может содержать аммиак. Вследствие разложения азот содержащих органических веществ, могущих быть в воде, их азот в виде аммиака начинает переходить в дистиллят тогда, когда щелочная среда, в которой они находятся, делается концентрированнее.

Относительно аммонийных солей огнепостоянных кислот упомянем еще об отношении к прокаливанию фосфорнокислой и двуххромово-кислой солей:



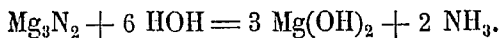
Окись хрома остается в виде объемистой, похожей на чайные листочки, массы. Аммонийные соли дают не очень характерное окрашивание пламени; при улетучивании соли на пламени появляется зеленоватая каемка.

Магний = Mg. Ат. вес = 24·36.

Уд. вес = 1·75. Т. пл. = 632·6°С.

Соединения магния очень распространены в природе. Важнейшие его минералы суть: магнезит (MgCO_3), гексагональной с., изоморфный с известковым шпатом; доломит $[(\text{CaMg})\text{CO}_3]$; брусит ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) гексагональной с.; карналит ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$) ромбической с.; кизерит ($\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) одноклиномерной с.; горькая соль ($\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) ромбической с.; шпинель (MgAl_2O_4) правильной с., изоморфная с магнитным железняком (Fe_3O_4) и хромитом (FeCr_2O_4). Далее, магний встречается в многочисленных силикатах; так, минералы оливиновой группы почти все содержат магний. Сюда принадлежат: форстерит (Mg_2SiO_4), монтичеллит (CaMgSiO_4), оливин $[(\text{FeMg})\text{SiO}_4]$ ромбической с. Важным продуктом разрушения минералов оливиновой группы является серпентин ($\text{Mg}_3\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9$). Минералы пироксен-амфиболовой группы, являющиеся производными энстатита (MgSiO_3) ромбической сист.; к этой группе принадлежат: авгит ($\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$), роговая обманка ($\text{CaMg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$) и тремолит ($\text{CaMg}_3\text{SiO}_{12}$) все одноклиномерной сист. Азбест есть тонковолокнистый тремолит; морская пенка представляет собою силикат магния состава $\text{H}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$. С последним совершенно сходен по составу и тальк ($\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$), называемый также жировиком.

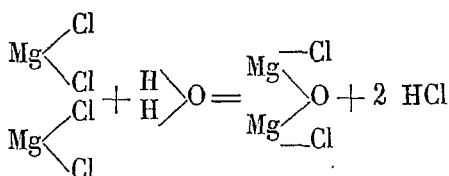
Свойства магния. Магний—серебристо-белый металл. Он медленно разлагает воду, образует окись (MgO), мало растворяющуюся в воде; раствор ее имеет слабощелочную реакцию. Магний при 300° соединяется непосредственно с азотом, образуя азотистый магний (Mg_3N_2), легко разлагаемый водой на гидрат окиси магния и аммиак:



Почти все соли магния бесцветны и в воде растворимы. Нерастворимы: гидрат окиси, углекислая, фосфорнокислая, мышьяковистая и мышьяковистокислая соли. Сернистый магний, который можно получить только сухим путем, расщепляется водою на гидрат окиси и сероводород (гидролиз).

При испарении досуха водного раствора хлористого магния на водяной бане, не происходит никакого гидролитического расщепления; остающаяся соль $\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ дает совершенно прозрачный водный раствор. Но при нагревании хлористого магния, содержащего кри-

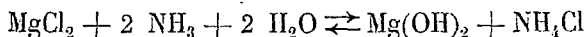
сталлизационную воду, до 106° и выше, выделяются значительные количества хлористого водорода, и остается нерастворимая в воде основная соль хлористого магния:



Если смешать насыщенный раствор хлористого магния с окисью магния, то смесь вскоре отвердевает, образуя хлорокись магния, твердую как камень, массу, известную под названием магнезального цемента.

Реакции мокрым путем.

1. Аммиак. При прибавлении аммиака к нейтральному раствору магнезальной соли в отсутствии аммонийных солей, образуется белый студенистый осадок гидрата окиси магния; осаждение, однако, ни в коем случае не бывает полным. В зависимости от большего или меньшего избытка употребляемого аммиака выпадает из разбавленного раствора большая или меньшая часть магния, так что при очень большом избытке его осаждается большая часть магния в виде гидрата окиси, но все количество магния никогда не осаждается. Совершенно другое происходит в присутствии аммонийных солей: в этом случае аммиак, как бы велик ни был его избыток, на холоду не дает никакого осадка, при нагревании же последний образуется только при очень большой концентрации аммиака. Реакция протекает по уравнению:



В присутствии большого количества аммонийной соли реакция протекает до конца по уравнению справа налево; в присутствии большого количества аммиака—слева направо, причем никогда не доходит до конца.

Как мы позже увидим, двувалентные металлы группы сернистого аммония относятся к аммиаку точно так же, как и магний; напротив, отношение трехвалентных металлов этой группы к аммиаку совершенно иное: они осаждаются вполне в виде гидратов окисей¹⁾, как бы ни был мал избыток аммиака и как ни был велик избыток аммонийной соли.

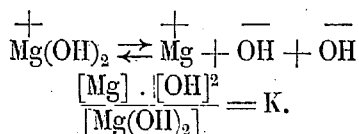
Но почему магний так сильно разнится от алюминия, трехвалентного железа и т. д.? Ответом на этот вопрос мы обязаны Lovén²⁾, объясняющему это явление различием в растворимости обоих гидратов окисей.

Гидрат окиси магния заметно растворим в воде (водный раствор имеет щелочную реакцию). Но если гидрат окиси магния находится

¹⁾ За исключением урана, осаждающегося в виде ураноокислого аммония.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. XI (1896), стр. 404.

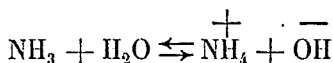
в воде во взвешенном состоянии, то раствор должен быть им насыщен и растворенная часть на основании закона действия масс почти совсем электролитически диссоциирована.



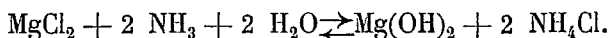
Всякое увеличение $[\text{OH}]$ повело бы за собою увеличение $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ и, так как раствор уже насыщен гидратом окиси магния, то результатом этого было бы новое выделение последнего.

Но если бы мы каким-либо способом уменьшили концентрацию гидроксильных ионов, то уменьшилась бы и концентрация гидрата окиси магния, нарушенное равновесие снова восстановилось бы, иначе говоря жидкость действовала бы растворяющим образом на взвешенный гидрат окиси магния, и т. д. до тех пор, пока, наконец, весь гидрат окиси не растворился бы.

Так как произведение растворимости ¹⁾ гидрата окиси магния довольно велико, то отсюда следует, что для выделения гидрата окиси магния необходима значительная концентрация гидроксильных ионов. Гидроксильные ионы получают из прибавляемого водного аммиачного раствора по уравнению:



Но аммиак диссоциирует в очень незначительной степени, следовательно, раствор содержит очень мало аммонийных и гидроксильных ионов, и концентрация последних, вследствие увеличения количества ионов NH_4 (от прибавления какой-нибудь аммонийной соли сильной кислоты ²⁾ очень сильно уменьшается, так что получается раствор с чрезвычайно малым количеством ионов OH . Если мы теперь прибавим к раствору хлористого магния аммиак, то имеющиеся в небольшом количестве в растворе NH_3 гидроксильные ионы обусловят выделение гидрата окиси магния:



Но одновременно с образованием гидрата окиси магния увеличивается, вследствие образовавшегося хлористого аммония, концентрация ионов NH_4 ; в силу этого дальнейшей диссоциации аммиака будет положен предел, а это в свою очередь воспрепятствует дальнейшему осаждению гидрата окиси магния.

Если теперь к раствору, в котором взвешен гидрат окиси магния, прибавить еще больше хлористого аммония, то концентрация находящихся в растворе гидроксильных ионов уменьшится, не будет достигать произведения растворимости гидрата окиси магния, и жидкость поэтому будет растворять гидрат окиси.

¹⁾ См. стр. 16.

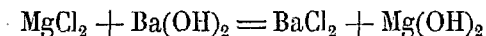
²⁾ См. стр. 13.

Те же самые свойства присущи, как уже выше упомянуто, и двухвалентным металлам группы сернистого аммония. Но трехвалентное железо, алюминий и т. д. относятся к аммиаку совершенно иначе. Они, в присутствии даже значительно большего избытка аммонийной соли, осаждаются вполне аммиаком, как бы ни был ничтожен избыток последнего, потому что гидраты окисей этих металлов совершенно нерастворимы в воде или, другими словами, их произведение растворимости так мало, что оно тотчас достигается даже в присутствии небольшого количества находящегося в растворе гидроксильных ионов, следствием чего происходит осаждение гидрата окиси.

Неосаждаемость магния аммиаком в присутствии аммонийных солей пытались прежде объяснить образованием комплексных солей: $[MgCl_2]NH_3$ и $[MgCl_4](NH_4)_2$, но это предположение, как показали опыты Lovén'a¹⁾, неправильно, так как не существует никаких комплексных магниальных солей вышеприведенного или подобного ему состава.

В неосаждаемости магния, а также двухвалентного железа, Mn, Ni, Co, Zn посредством аммиака в присутствии хлористого аммония мы имеем средство для отделения их от остальных металлов группы сернистого аммония (трехвалентного железа, Al, Cr, Ti, U). Если отделение необходимо производить при нагревании, то необходимо прибавление большего количества аммонийной соли, чем на холоду, чтобы воспрепятствовать осаждению магния. Таким образом, не следует скупиться на хлористый аммоний, когда желают произвести отделение при нагревании.

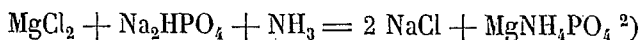
2. Гидрат окиси бария осаждает магний из его растворов в виде гидрата окиси почти количественно, но только в отсутствии аммонийных солей:



3. Углекислый аммоний в отсутствии аммонийных солей осаждает всегда основную соль, большую частью при нагревании или после долгого стояния. Состав осаждающейся соли колеблется в зависимости от температуры и концентрации раствора; часто получается следующая соль:



4. Фосфорнокислый натрий, наиболее характерный реактив на магний, дает в растворах, содержащих хлористый аммоний, в присутствии аммиака белый кристаллический (ромбической сист., гемиморфный) осадок фосфорнокислой аммонийно-магнезевой соли:



Трение о стенки пробирки ускоряет образование осадка. Из очень разбавленных растворов осадок выделяется часто лишь после долгого стояния.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. XI (1896), стр. 404. Далее, *Treadwell*. Ztschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), стр. 326.—Herz. Тот же журнал, 38 (1903), стр. 138.

²⁾ Фосфорнокислая аммонийно-магнезевая соль содержит 6 молекул кристаллизационной воды.

Реакции сухим путем.

Все магниевые соединения при прокаливании на воздухе более или менее изменяются, оставляя окись или основную нерастворимую соль. При прокаливании посредством паяльной трубки на угле смеси какого-нибудь магниевое соединения с содой остается белая, сильно-светящаяся окись магния. Этим же свойством обладают соединения кальция, стронция и алюминия.

Магнезиальные соли нелетучи, они поэтому не окрашивают пламени, не дают спектра пламени, но дают спектр искры.

Открытие щелочных металлов в присутствии магния и отделение их от последнего.

Предположим, что эти металлы находятся в виде хлористых соединений.

Сначала небольшая часть вещества подвергается испытанию на аммоний посредством нагревания с натронной щелочью. Остаток вещества употребляется для испытания на магний, калий и натрий. Его делят на две части и в одной открывают магний, а в другой — калий и натрий.

Для испытания на магний вещество растворяют в возможно малом количестве воды или, если оно уже в растворе, последний выпаривают досуха и растворяют в малом количестве воды, прибавляют, в случае отрицательного результата испытания на аммонийные соединения, немного хлористого аммония и затем аммиак. Могущий появиться осадок $Mg(OH)_2$ растворяют прибавлением большего количества хлористого аммония. После этого прибавляют раствор фосфорнокислого натрия и трут стенки пробирки стеклянной палочкой. В присутствии нескольких десятых миллиграммов магния в 100 % с. раствора образуется осадок кристаллической фосфорнокислой аммонийно-магниевои соли уже спустя 2—3 минуты. В случае непоявления осадка раствор отстаивают и наблюдают через 12 часов, не выделились ли на дне и на стенках пробирки маленькие кристаллы; лучше всего можно это видеть, вылив жидкость. Появление кристаллов показывает присутствие следов магния.

Испытание на калий и натрий.

Сначала раствор должен быть освобожден от магния и так как, в большинстве случаев, в нем присутствуют аммонийные соли, то его выпаривают досуха и удаляют последние посредством легкого прокаливании (во избежание потери щелочей, чашку не должно накалять до красного каления). К остатку от прокаливании прибавляют немного воды (при этом нет нужды, чтобы раствор был прозрачен; в присутствии магния остается большею частью нерастворимая основная магнезиальная соль) и приливают баритовой воды до сильнощелочной реакции; затем кипятят и отфильтровывают от образовавшегося гидрата окиси магния. Эта операция должна производиться в платиновой или хорошей фарфоровой чашке, но отнюдь не в стеклянной посуде, потому что щелочь легко может быть извлечена из стекла. Фильтрат,

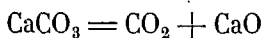
который теперь свободен от магния, осторожно подкисляют соляной кислотой, освобождают от избытка барита осаждением его углекислым аммонием и аммиаком при температуре кипения, отфильтровывают от сделавшегося кристаллическим углекислого бария, выпаривают фильтрат досуха, удаляют соли аммония, остаток растворяют в возможно малом количестве воды и убеждаются в полноте осаждения бариевой соли вторичным прибавлением нескольких капель углекислого аммония и аммиака, фильтруют, снова удаляют аммонийную соль, растворяют в очень малом количестве воды и, наконец, фильтруют для отделения выделившегося угля (происходящего от обугления при прокаливании пиридиновых оснований, находящихся в незначительном количестве в аммиаке); небольшую часть раствора испытывают на калий на часовом стекле посредством платинохлористоводородной кислоты: желтый кристаллический осадок указывает на присутствие калия. Большую часть раствора употребляют для испытания на натрий посредством реакции в пламени газовой горелки и пиросурьмянокислого калия: белый кристаллический осадок указывает на присутствие натрия.

IV группа или группа щелочно-земельных металлов.

Кальций. — Стронций. — Барий.

Общие характерные свойства.

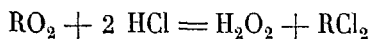
Металлы щелочных земель двухвалентны, тяжелее воды, разлагают последнюю при обыкновенной температуре, выделяя водород и образуя труднорастворимые гидраты оксидов, водный раствор которых имеет сильнощелочную реакцию. Соли бесцветны, большею частью нерастворимы в воде. Растворимы галогидные соединения, азотнокислые, азотистокислые и уксуснокислые соли. Углекислые соли в воде нерастворимы и распадаются при прокаливании на углекислоту и белую, неплавкую, сильно светящуюся окись:



Исключение представляет углекислый барий, который лишь при сильном белом калении, размягчаясь, теряет свой угольный ангидрид и не дает сильного света.

Весьма трудно растворимы сернокислые и щавелевокислые соли. Из сернокислых солей наиболее трудно растворимы бариевая и наиболее легко — кальциевая, а из щавелевокислых солей наименее растворима кальциевая соль. Стронциевые соли относительно растворимости занимают среднее место между солями бария и кальция; и по атомному весу, который также есть функция свойств, стронций занимает то же место. Галогидные соли летучи и окрашивают несветящееся газовое пламя в характерные цвета.

Металлы щелочных земель образуют оксиды состава RO и перекиси состава RO₂; последние при действии на них кислот дают перекись водорода и соли, отвечающие оксиды RO:



Кальций=Ca. Ат. вес=40.

Уд. вес.=1·58. Т. пл.=780°С.

Место нахождения: Кальций очень распространен в природе. В мощных пластах и в горных кряжах он находится в виде углекислой соли, известняка, часто богатого окаменелостями. Углекислая соль (CaCO₃) диморфна: она кристаллизуется в формах гексагональной системы, как кальцит или известковый шпат, и в формах ромбической системы, как арагонит. Далее, в значительных массах кальций встречается в виде сернокислой соли то в форме моносимметрически кристаллизующегося гипса (CaSO₄ + 2 H₂O), то в форме безводной сернокислой соли, как ангидрит (CaSO₄) (ромбической системы). Встречается он также в виде фтористого соединения—плавиковый шпат (CaF₂), правильной системы с весьма совершенной спайностью по плоскостям октаэдра; в виде апатита (3 Ca₃P₂O₈, Ca $\left\langle \begin{matrix} Cl \\ F \end{matrix} \right\rangle$) гексагональной системы, затем в многочисленных силикатах, из которых мы назовем одноклинномерный волластонит (CaSiO₃) и триклинномерный анортит (CaAl₂Si₂O₈).

Кальциевые минералы являются главными представителями важных минералогических изоморфных групп:

Группа кальцита, ромбоэдр. с.

Кальцит CaCO₃
 Магнезит MgCO₃
 Доломит $\left. \begin{matrix} Ca \\ Mg \end{matrix} \right\} CO_3$
 Сидерит FeCO₃
 Цинковый шпат ZnCO₃
 Марганцовый шпат MnCO₃

Группа арагонита, ромбич. с.

Арагонит CaCO₃
 Стронцианит SrCO₃
 Витерит BaCO₃
 Церуссит PbCO₃

Группа ангидрита, ромбич. с.

Ангидрит CaSO₄
 Целестин SrSO₄
 Барит BaSO₄
 Англезит PbSO₄

Группа апатита, гексагон. с.

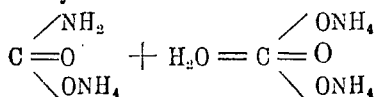
Апатит 3 Ca₃P₂O₈ + Ca(ClF)
 Пироморфит 3 Pb₃P₂O₈ + PbCl₂
 Миметезит 3 Pb₃As₂O₈ + PbCl₂
 Ванадинит 3 Pb₃V₂O₈ + PbCl₂

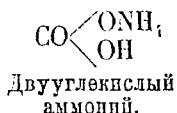
Реакции мокрым путем.

1. Аммиак в отсутствии углекислоты не дает осадка; при стоянии же на воздухе углекислота поглощается, и тогда появляется помутнение от образовавшейся углекислой соли.

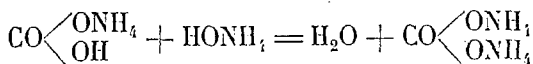
2. Углекислый аммоний. Продажная соль представляет собою смесь двууглекислого и карбаминовокислого аммония ¹⁾:

¹⁾ Карбаминовокислый аммоний при нагревании его водного раствора до 60 С° переходит сплошь в углекислый аммоний:

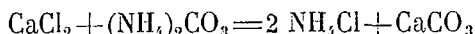




Поэтому к реактиву приливают аммиак, отчего двууглекислая соль переходит в углекислую:

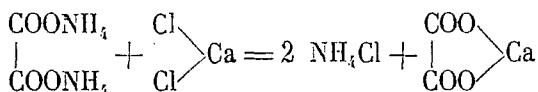


От прибавления к растворам кальциевых солей продажного углекислого аммония и аммиака образуется сначала объемистый хлопьевидный осадок, который переходит в крупно-кристаллический: постепенно при стоянии и быстро при нагревании:

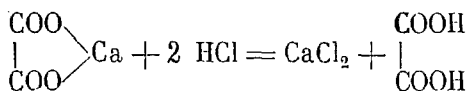


Эта реакция заметно обратимая; поэтому для осаждения необходим избыток осадителя, и нагревать нужно только до тех пор, пока осадок не сделается кристаллическим. При большом количестве хлористого аммония и малом количестве углекислого аммония осадок часто не образуется.

3. Щавелевокислый аммоний дает на холоду в нейтральных или щелочных растворах трудно фильтрующийся, крайне мелкий кристаллический осадок, при нагревании же образуется легко фильтрующийся крупно-кристаллический осадок щавелевокислого кальция¹⁾:

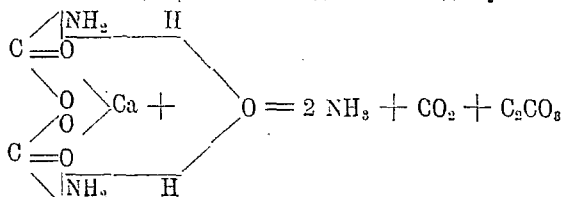


Щавелевокислый кальций почти нерастворим в воде и уксусной кислоте, но он легко растворяется в минеральных кислотах:



Из этого раствора аммиак осаждает неизменным щавелевокислым кальций, так как освободившаяся щавелевая кислота и избы-

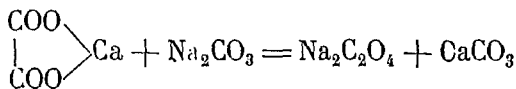
На холоду карбаминовокислый аммоний не дает осадка с кальциевыми солями, так как кальциевая соль карбаминовой кислоты растворима. Но при температуре в 60° С кальций сполна осаждается в виде углекислой соли:



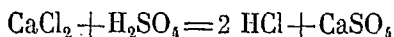
¹⁾ Кальций также осаждается сполна щавелевокислым аммонием и в присутствии больших количеств аммонийной соли, спустя некоторое время после нагревания.

ток минеральной кислоты превращаются в аммонийные соли, вследствие чего создаются опять условия для образования шавелевокислого кальция.

Шавелевокислый кальций при кипячении с раствором соды легко превращается в углекислый:



4. Серная кислота дает осадок только в концентрированных растворах:

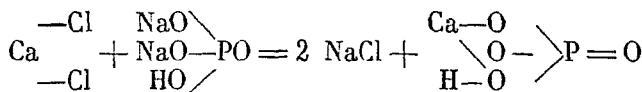


100 частей воды растворяют при 40°C 0.214 гр. (CaSO₄ + 2 H₂O). От прибавления к водному раствору сернокислого кальция алкоголя весь кальций осаждается в виде гипса.

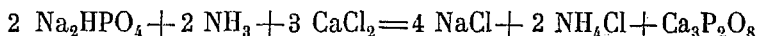
Сернокислый кальций растворяется в горячей разбавленной соляной кислоте; также легко он растворяется в концентрированном растворе сернокислого аммония, образуя CaSO₄, (NH₄)₂SO₄, которая разлагается водою.

5. Раствор гипса в растворах кальциевых солей не дает осадка (отличие от стронция и бария).

6. Фосфорнокислый натрий (Na₂HPO₄) дает в нейтральных растворах белый хлопьевидный осадок кислой фосфорноизвестковой соли:



При одновременном же прибавлении аммиака осаждается средняя фосфорноизвестковая соль:



Обе соли растворимы в минеральных и уксусной кислотах.

Из кислых растворов аммиак всегда снова осаждает среднюю соль.

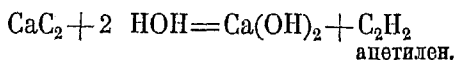
7. Хромовокислые щелочи не дают никакого осадка (отличие от бария).

8. Абсолютный алкоголь легко растворяет хлористый и азотнокислый кальций. Эти соли также легко растворяются в смеси из равных объемов абсолютного алкоголя и эфира.

В абсолютном алкоголе растворяются все расплывающиеся соли, за исключением поташа (K₂CO₃). Нерасплывающиеся соли в алкоголе или совсем нерастворимы или очень трудно растворимы, за исключением нерасплывающейся хлорной ртути (HgCl₂), которая растворяется значительно легче в алкоголе, чем в воде.

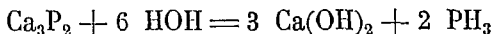
9. Вода разлагает карбид, фосфид (фосфористый кальций) и нитрид (азотистый кальций) кальция при обыкновенной температуре следующим образом.

а) Карбид.



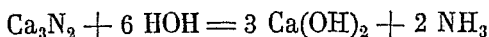
При этом выделяется ацетилен, пахнущий¹⁾ чесноком газ; при пропускании в аммиачный раствор хлористой меди он дает ярко-красный осадок ацетиленовой меди; последняя в сухом состоянии очень сильно взрывает от удара, трения или нагревания, но во влажном состоянии она совершенно безопасна.

б) Фосфид.



Выделяющийся при этом фосфористый водород имеет чесночный запах; он воспламеняется сам собою, потому что всегда содержит небольшие количества жидкого самовоспламеняющегося фосфористого водорода (P_2H_4).

с) Нитрид.



Реакции сухим путем.

Кальциевые соединения при накаливании их с содой на угле с помощью паяльной трубки дают белую неплавкую окись.

Летучие соединения кальция окрашивают несветящееся пламя бунзеновской горелки в кирпично-красный цвет.

Спектр: много линий в оранжевой и желтой, одна в зеленой и одна в ультрафиолетовой частях спектра. Из этих линий особенной яркостью отличаются те, которые находятся в оранжевой и зеленой частях спектра. Большею частью видны три линии: почти никогда не исчезающая натриевая линия и справа и слева от нее, почти на равном расстоянии, яркая оранжевая и зеленая линии (см. спектральную таблицу).

Стронций — Sr. Ат. вес = 87·6.

Уд. вес = 2·5. Т. пл. при краснокальном жаре.

Местонахождение. Стронций встречается всюду, где и кальций, но большею частью в очень малых количествах. Настоящих стронциевых минералов существует немного. Важнейшие суть:

Стронцианит (SrCO_3), ромбич. с., изоморфный с арагонитом; целестин (SrSO_4), ромбической с., изоморфный с баритом и т. д.

Реакции мокрым путем.

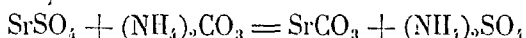
1. Аммиак действует, как и на соединения кальция.
2. Углекислый аммоний действует, как и на соединения кальция.
3. Щавелевокислый аммоний действует, как и на соединения кальция, только щавелевокислый стронций несколько растворим в уксусной кислоте.

¹⁾ Чистый ацетилен не имеет запаха. Чесночный запах происходит от следов фосфористого водорода, так как почти в каждом карбиде кальция содержатся незначительные следы фосфида кальция, дающего при действии на него воды фосфористый водород с вышеупомянутым запахом.

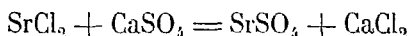
4. Серная кислота (разбавленная) даст белый осадок сернокислого стронция:



Сернокислый стронций значительно труднее растворим, чем сернокислый кальций (6900 частей воды растворяют при средней температуре 1 часть SrSO_4), но легче, чем сернокислый барий. Он растворим в кипящей соляной кислоте, нерастворим в сернокислом аммонии. При кипячении с раствором углекислого аммония сернокислый стронций превращается в углекислый:



5. Раствор гипса дает, спустя некоторое время, в нейтральных или слабокислых растворах осадок сернокислого стронция:



6. Хромовокислые щелочи не выделяют осадка из разбавленных растворов (отличие от бария); только из очень концентрированных растворов стронциевых солей осаждается хромовокислый стронций.

7. Абсолютный алкоголь. Азотнокислый стронций не расплывается; он не растворяется в абсолютном алкоголе. Хотя хлористый стронций и расплывается на воздухе, тем не менее он почти нерастворим в абсолютном алкоголе; напротив, по Fresenius'у¹⁾, содержащая воду соль ($\text{SrCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) растворяется в 116.4 частях холодного и 262 частях кипящего 99%-ного алкоголя.

Реации сухим путем.

Стронциевые соединения относятся к сплавлению с содой на угле при помощи паяльной трубки точно так же, как и соединения кальция. Летучие соли стронция окрашивают несветящееся пламя горелки в **карминово-красный цвет**.

Спектр: целый ряд красных линий и одна синяя линия.

Барий = Ва. Ат. вес = 137.40.

Уд. вес. около 4.0. Т. пл. = 850°C.

Местонахождение: барий встречается, подобно стронцию, всюду, где находится кальций, но только в малых количествах. Важнейшие бариевые минералы суть:

Витерит (BaCO_3), ромбической сист., изоморфный с арагонитом. Барит или тяжелый шпат (BaSO_4), ромбической с., изоморфный с ангидритом. Упомянем еще о силикате бария-алюминия, гармотоме ($\text{BaAl}_2\text{H}_2\text{Si}_5\text{O}_{13} + 4\text{H}_2\text{O}$), содержащем воду. Он кристаллизуется в форме моносимметрической системы и принадлежит к цеолитам.

¹⁾ Апп. 59, стр. 127.

Реакции мокрым путем.

1. Аммиак и углекислый аммоний: действие их таково же, что и на соединения кальция и стронция.

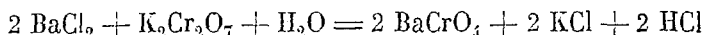
2. Щавелевокислый аммоний действует так же, как и на соединения кальция и стронция, только с той разницей, что образующийся щавелевокислый барий значительно легче растворим в воде (1 часть в 2590 частей холодной воды); он вполне растворим в кипящей уксусной кислоте.

3. Фосфорноокислые щелочи действуют так же, как и на соединения кальция.

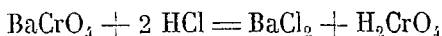
4. Хромовокислые щелочи осаждают из нейтральных растворов бариевой соли желтый хромовокислый барий (отличне от кальция и стронция):



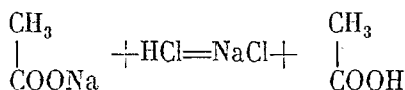
почти нерастворимый в воде и уксусной кислоте, легко растворимый в минеральных кислотах; поэтому осаждение при помощи двухромовокислых щелочей не может быть полным:



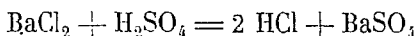
так как свободная соляная кислота растворяет половину хромовокислого бария:



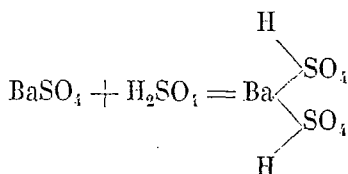
От прибавления уксуснокислого натрия уничтожается растворяющее действие соляной кислоты, и осаждение становится полным:



5. Разбавленная серная кислота дает даже в самых слабых растворах осадок сернокислого бария:



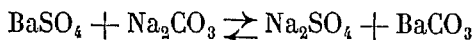
Осадок этот в воде практически нерастворим (в 344000 литров ¹⁾ воды растворяется 1 *gr.*), растворим в концентрированной серной кислоте, образуя кислый сернокислый барий:



который при разбавлении водою распадается на среднюю сернобариевую соль и серную кислоту. Сернокислый барий легко также растворим в серноватистокислом натрии и немного растворим в кипящей соляной кислоте. При кипячении его с раствором соды происходит

¹⁾ Fr. Kohlbrausch Fr. Rose. Z. f. phys. Ch. 12, стр. 241.

только отчасти обменное разложение, так как реакция эта принадлежит к числу обратимых:

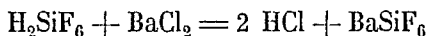


Для полного превращения серноокислого бария в углекислый нужно было несколько раз кипятить его с раствором соды и затем фильтровать, повторяя это до исчезновения в фильтрате реакции на серную кислоту. Превращение тем полнее, чем концентрированнее раствор соды. Высшая степень концентрации соды достигается путем смешения сухого серноокислого бария с большим количеством безводной соды и сплавлением этой смеси.

Поэтому, чтобы растворить серноокислый барий, поступают следующим образом: смешивают его с четверным количеством кальцинированной соды и сплавляют в платиновом тигле. Сплав обрабатывают малым количеством воды, кипятят до тех пор, пока куски сплава не рассыплются в порошок, фильтруют, промывают раствором соды до исчезновения в фильтрате реакции на серную кислоту, после чего только и приступают к промыванию водой. Полученный таким образом BaCO_3 сполна растворяется в соляной кислоте.

При выщелачивании сплава большим количеством воды, на углекислый барий действует образовавшийся серноокислый натрий, вследствие чего получается некоторое количество серноокислого бария; нерастворимый в воде остаток дает в этом случае непрозрачный солянокислый раствор.

6. Кремнефтористоводородная кислота дает кристаллический белый осадок кремнефтористоводородного бария:



Для полного выделения осадка необходимо продолжительное стояние. Кремнефтористоводородная соль бария труднорастворима в воде и разбавленных кислотах и нерастворима в алкоголе.

7. Абсолютный алкоголь не растворяет ни хлористой, ни азотнокислой соли бария; обе эти соли не расплываются.

8. Концентрированная соляная и азотная кислоты осаждают из бариевых растворов хлористый или азотнокислый барий. (Действие масс.)

Реакции сухим путем.

Бариевые соединения при накаливании с содой на угле с помощью паяльной трубки не дают, подобно Ca и Sr, сильно светящейся массы, потому что образующийся в данном случае углекислый барий при температуре, при которой происходит накаливание, не распадается на несплавкую окись и CO_2 , а дает только несколько спекшуюся, без заметного разложения, массу. Летучие бариевые соли окрашивают несветящуюся газовое пламя в желто-зеленый цвет. Серноокислая соль несколько летуча только в самом горячем пламени, в обыкновенном газовом пламени появляется едва заметное окрашивание. Для получения окраски серноокислую соль превращают в хлористую, для чего небольшую порцию восстанавливают на платиновой проволоке в верхнем восстановительном пламени в сернистое соединение; последнее

смачивают соляной кислотой (при помощи капиллярной трубки) и затем вносят в пламя, причем ясно замечается характерное окрашивание.

Спектр. В оранжевой, а особенно в зеленой части спектра целый ряд линий.

Отделение друг от друга кальция, стронция и бария.

Эти три металла при систематическом ходе анализа всегда выделяются в виде углекислых солей, безразлично, будет ли это путем осаждения углекислым аммонием или путем разложения сернокислых солей содой.

Углекислые соли обрабатывают в маленьком фарфоровом тигле разбавленной азотной кислотой (в концентрированной азотной кислоте азотнокислый барий не растворяется) до прекращения выделения угольной кислоты и осторожно выпаривают (беспрестанно двигая тигель) досуха и до совершенного исчезновения азотной кислоты. Безусловно необходимо избегать слишком сильного нагревания, в противном случае азотнокислые соли могут перейти в окиси. Небольшую часть полученных азотнокислых солей растворяют в возможно малом количестве воды и к раствору прибавляют немного раствора гипса (CaSO_4).

Непоявление осадка — признак присутствия только кальция.

Появление осадка спустя некоторое время указывает на отсутствие бария, присутствие стронция и на возможное присутствие кальция.

Немедленное появление осадка указывает на присутствие бария и на возможное присутствие кальция и стронция. В обоих последних случаях азотнокислые соли должны быть исследованы на присутствие кальция или кальция и стронция. Для этой цели оставшуюся часть сухих азотнокислых солей обрабатывают очень малым количеством абсолютного алкоголя, перемешивают стеклянной палочкой, сливают алкогольный раствор, содержащий азотнокислый кальций через смоченный алкоголем фильтр, собирая фильтрат в маленький фарфоровый тигель, затем выпаривают алкоголь, содержимое тигля вытирают небольшим кусочком не содержащей кальция фильтровальной бумаги, после чего, обмотавши бумагу тонкой платиновой проволокой, сжигают ее до озоления, остаток от прокалывания смачивают соляной кислотой (посредством капиллярной трубки), вносят в несветящееся пламя и наблюдают окраску. Кирпично-красный цвет пламени указывает на присутствие кальция.

Если по испарении алкоголя остается значительное количество азотнокислых солей, то производят, что само собою разумеется, испытание на кальций без применения бумаги; кроме того, растворяют небольшую часть в воде и испытывают щавелевокислым аммонием на кальций. Присутствие последнего констатируется появлением белого осадка, нерастворимого в уксусной кислоте.

Для открытия стронция нерастворившуюся в алкоголе часть остатка промывают многократно декантированием абсолютным алкоголем, чтобы удалить весь кальций, сушат, смешивают с избытком сухого хло-

ристого аммония и прокалывают до исчезновения аммонийных паров. Этой операцией азотнокислые стронций и барий переводятся в хлористые соединения ¹⁾:



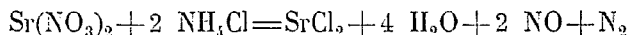
Полученные хлористые соли обрабатываются, как выше указано, малым количеством 99⁰/₀-ного алкоголя и алкогольный раствор исследуют на окрашивание пламени. Кармино-красное пламя указывает на присутствие стронция.

Нерастворимый в алкоголе хлористый барий промывают алкоголем для удаления остатков хлористого стронция и также производят испытание в пламени: желто-зеленое пламя указывает на присутствие бария. При достаточном количестве вещества, часть последнего растворяют в воде и пробуют хромовокислым калием на барий: желтый осадок характерен для бария ³⁾.

Следы щелочей и щелочных земель открываются лучше всего при помощи спектроскопа. Поэтому приводим ниже краткое описание спектрального анализа.

¹⁾ Другой удобный способ превращения азотнокислых солей в хлористые состоит в многократном выпаривании с концентрированной соляной кислотой.

²⁾ На ряду с этой реакцией здесь протекает еще и следующая:



³⁾ Лабораторная практика показывает, что для начинающих гораздо удобнее и легче другой метод отделения друг от друга бария, стронция и кальция. Я привожу его в таком виде, как он изложен в «Grundriss der Qualitativen Analyse» Böttger'a.

Хорошо промытые углекислые соли растворяют в уксусной кислоте. Небольшую часть этого раствора испытывают на барий, приливая двуххромовокислого калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Если в растворе находится Ва, то получается желтый осадок BaCrO_4 . Тогда осаждают весь раствор. Осаждение должно быть полным, что узнается по красновато-желтой окраске фильтрата. Ион стронция и ион кальция осаждают из нагретого фильтрата при помощи углекислого аммония.

Полученные углекислые соли отфильтровывают и тщательно промывают до тех пор, пока промывная жидкость не станет бесцветной. Осадок растворяют по возможности в малом количестве разведенной соляной кислоты.

Часть этого раствора (или первоначального уксуснокислого, в том случае, когда в нем отсутствует Ва) смешивают с насыщенным раствором сернокислого кальция. В присутствии иона стронция (Sr) получается осадок сернокислого стронция. Следует заметить, что образование осадка SrSO_4 происходит довольно медленно. Поэтому в случае непооявления осадка при приливании раствора CaSO_4 следует оставить стоять жидкость на несколько часов. Если через несколько часов осадок не образуется, то значит в растворе не было иона стронция. В последнем случае к раствору прибавляют аммиака до щелочной реакции и несколько капель раствора щавелевокислого аммония. Образование при этом осадка (щавелевокислый кальций) указывает на присутствие иона кальция.

Если же по прибавлении в отдельной пробе CaSO_4 получился осадок SrSO_4 , то тогда весь раствор смешивают с раствором сернокислого аммония (или сернокислого натрия или с раствором разведенной серной кислоты) и оставляют стоять 30 минут.

По истечении этого времени осадок отфильтровывают и фильтрат испытывают на Са, как выше указано.

Примеч. ред.

Спектральный анализ (Бунзен и Кирхгоф, 1865).

Если пропустить луч белого света через стеклянную призму, то он не только будет отклонен от своего первоначального направления, но и разложен на цвета, причем отклонение красных лучей будет наименьшее, а фиолетовых наибольшее.

На полученном на экране изображении спектра (рис. 5) цвета не резко ограничены, но непрерывно переходят друг в друга. Такой спектр называют сплошным или непрерывным. **Всякое раскаленное твердое или жидкое тело испускает белый свет; спектр во всех таких случаях непрерывен.** Совершенно иначе обстоит дело с раскаленными парами и газами: они испускают не белый свет, но только определенного рода лучи, характерные для каждого пара и для каждого газа. Свет раскаленных паров или газов, разложенный призмой, дает на экране изображение прерывистого спектра.

Исследуемый свет, пройдя через узкую щель и падая на призму, дает на экране изображение в виде отдельных цветных линий (щелевые изображения), которые появляются всегда на одном и том же месте, при условии применения всегда одной и той же призмы для разложения света. Для фиксирования места появления линий в спектре пользуются спектроскопом Bunsen'a и Kirchhoff'a (рис. 6). Рис. 7 представляет его в разрезе.

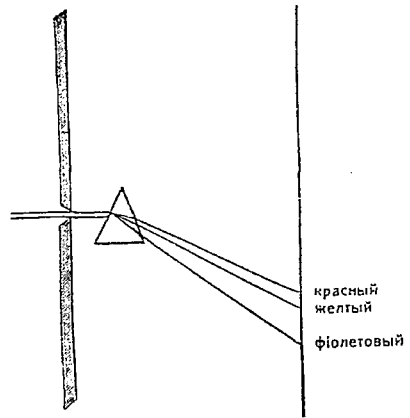


Рис. 5.

Исследуемый свет, пройдя через узкую щель и падая на призму, дает на экране изображение в виде отдельных цветных линий (щелевые изображения), которые появляются всегда на одном и том же месте, при условии применения всегда одной и той же призмы для разложения света. Для фиксирования места появления линий в спектре пользуются спектроскопом Bunsen'a и Kirchhoff'a (рис. 6). Рис. 7 представляет его в разрезе.

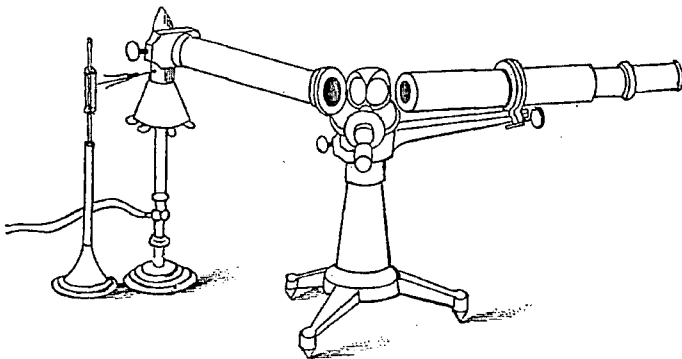


Рис. 6.

Подлежащее испытанию тело в виде шарика, находящегося на платиновой проволоке, вносится в несветящееся газовое пламя (буква А на рис.), где оно улетучивается. Излучаемый свет, пройдя через щель щелевой трубы (коллиматор) Sp, падает на призму, где он преломляется и через зрительную трубу С попадает в глаз наблюдателя. На стеклян-

ной пластинке pp трубы Sk нанесена шкала, освещаемая маленьким пламенем, помещенным в B . Трубка Sk так наклонена к поверхности призмы aa , что лучи, исходящие от шкалы, претерпевают полное отражение от поверхности призмы и попадают вместе с исследуемыми лучами в глаз наблюдателя, который таким образом видит отдельные линии на определенных местах шкалы. Положение линий зависит от рассеивающей способности стекла призмы и от ее угла преломления; отсюда очевидно, что положение линий неодинаково для различ-

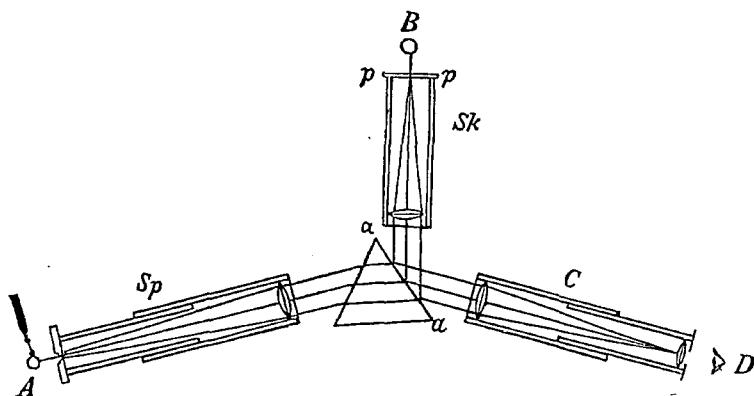


Рис. 7.

ных аппаратов. А так как каждому цвету отвечает световая волна определенной длины, то отмечают не положение появляющихся линий, но длины волн, соответствующие проявляющимся лучам определенного показателя преломления.

Длины волн выражают в миллионных частях миллиметра.

По самым точным измерениям отвечает:

красная линия калия	$K\alpha$: 769,9	$\mu\mu$
фиолетовая	»	$K\beta$: 404,4
красная линия лития	$Li\alpha$: 607,8	»
желтая линия натрия	Na	: 589,3	»
зеленая линия таллия	Tl	: 535,0	»
синяя линия стронция	$Sr\delta$: 460,7	»
»	»	индия	$In\alpha$: 451,0
фиолетовая	»	$In\beta$: 410,0

Предположим, что вышеприведенные линии были нами наблюдаемы на следующих местах шкалы: $K\alpha$ на 17; $K\beta$ на 159; $Li\alpha$ на 32; Na на 50; Tl на 68; $Sr\delta$ на 101; $In\alpha$ на 111 и $In\beta$ на 149 делениях.

Берем теперь прямоугольную систему координат и наносим деление шкалы по оси абсцисс, а соответствующие длины волн по оси ординат и затем соединяем точки пересечения. Мы получим тогда кривую, изображающую длины волн.

Отрезки кривой между каждыми двумя точками пересечения мы можем, не рискуя впасть в большую ошибку, считать пропорциональными соответствующим делениям шкалы.

Пользование этой кривой поясним следующим примером.

Допустим, что на 60 делении шкалы находятся линии χ . Как велика отвечающая ей длина волны? Линия χ лежит между линиями натрия и таллия; длины волн обеих известны.

Линия натрия	лежит на 50 делении	и соответствует	589,3 μ
» таллия	» » 68 »	» » »	535,0 »

Следовательно. 13 делениям соответствуют 54,3 μ
а 1 делению 3,017 »

Линия χ совпадает с делением $60 = 50 + 10$ делений шкалы, а так как 50-е деление соответствует 589,3 μ

а 10-е » » 30,17 »

то 60-е деление соответствует 559,13 μ

Так как длина волн убывает по мере движения вперед по шкале, то мы должны из 589,3 вычесть 30,17.

Не все тела могут обращаться в газообразное состояние в несветящемся пламени бунзеновской горелки. Поэтому эти не обращающиеся в газообразное состояние тела не дают спектра пламени, но дают спектр искры по обращении их в пары при пропускании электрической искры.

Так как многие тела могут быть испытаны на чистоту только при помощи их спектра искры, то мы вкратце приведем методы получения таких спектров.

Бунзен снабжает две противоположащие платиновые проволоки маленькими, конически отшлифованными наконечниками из древесного угля, которые пропитываются раствором испытуемой соли металла. При соединении платиновых проволок с индукционной катушкой, между угольными концами будут проскакивать искры, вследствие чего металл будет улетучиваться. Наблюдая искру в спектроскопе, мы увидим весьма много линий, из которых только часть принадлежит металлу, другая же часть происходит от вещества угольных концов и воздуха. Чтобы получить поэтому спектр металла, опыт производят сначала без испытуемого тела и срисовывают или фотографируют полученный спектр; затем производят опыт с раствором соли, причем вновь появившиеся линии представляют собою спектр металла. Удобнее получать спектры искр при помощи так называемых фульгураторов. **Delachanel** и **Mermet** применяют фульгуратор, изображенный на рис. 8. Так как раствор соли находится в пробирке, то щель спектроскопа защищена от загрязнения брызгами испытуемой жидкости. Для получения спектра искр очень удобным является приспособление, предложенное **H. Dennis** (рис. 9).

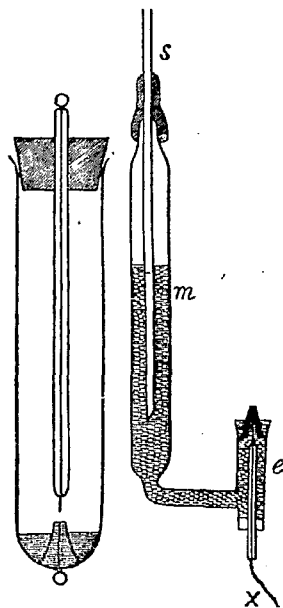


Рис. 8.

Рис. 9.

Вплавленная в стеклянную трубку платиновая проволока x снабжена наконечником из цейлонского графита, выступающим из колена e . Верхний полюс—наконечник на рисунке не изображен.

Для наполнения трубки m испытуемым раствором соли, удаляют s , наклоняют аппарат влево, вливают раствор через верхний конец трубки m и снова вставляют s почти до дна. После этого аппарат ставят в вертикальное положение; жидкость при этом подымается в e до одного уровня с нижним концом s . При выдвигании s жидкость в e подымается до верхнего края. При перескакивании искры на острие испаряется количество жидкости, достаточное для получения желаемого спектра. Следует в данном случае избегать загрязнения щели брызгами¹⁾.

Для исследования спектров газов пользуются небольшими гейслеровскими трубками, содержащими соответственный газ.

Кроме спектров пламени и искры, нужно еще упомянуть о спектрах поглощения. При прохождении белого света через растворы окрашенных тел определенные лучи поглощаются жидкостью, и появляющийся в спектроскопе радужный спектр оказывается прерванным поперечными черными полосами или линиями (линии поглощения), характерными для данного вещества.

Так, напр., растворы марганцовой кислоты, неодима, празеодима, эрбия и многих других дают характерные спектры поглощения.

Для получения отчетливых спектров спектроскоп должен быть правильно установлен, т.-е. лучи должны выходить параллельными из трубы со щелью и входить таковыми же в зрительную трубу. Для этой цели последняя отвинчивается и точно устанавливается на какой-либо возможно отдаленный предмет. Затем снимают призму, трубе со щелью дают такое положение, чтобы она находилась точно против зрительной трубы, и наблюдают через последнюю щель. Щелевую трубу необходимо удлинять или укорачивать до тех пор, пока в зрительной трубе не появится ясное изображение щели. После этого привинчивают крепко призму, устанавливают точно шкалу до ясного ее изображения в зрительной трубе путем удлинения или укорачивания трубы со шкалой. С этого момента аппарат готов к употреблению.

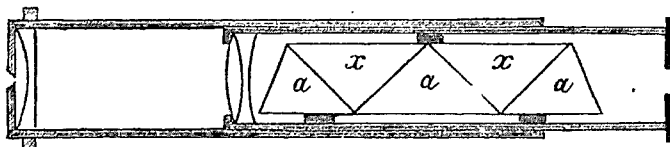


Рис. 10.

Очень удобными оказываются маленькие карманные спектроскопы с системой призм прямого зрения (*à vision directe*) (рис. 10).

III. Группа сернистого аммония.

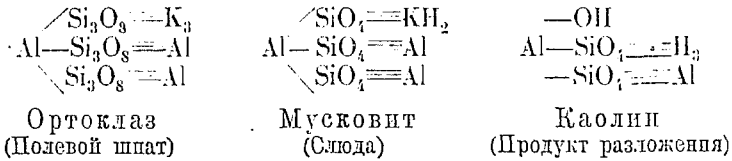
Алюминий, титан, хром, железо, уран, цинк, марганец, никель, кобальт. (Бериллий, цирконий, торий, иттрий, орбий, церий, неодим, празеодим, ниобий, тантал.)

¹⁾ Весьма полезным оказывается хромоскоп Werner von Bolton'a. Z. f. Elektrochemie, 9 (1903), стр. 913.

Алюминий—Al. Ат. вес—27·08.

Уд. вес—2·56—2·67. Т. пл.—657·3°С.

Алюминий в природе весьма распространен и встречается большею частью в форме силикатов, из которых мы прежде всего назовем полевые шпаты, слюды и их продукты разложения:



Нечистый каолин называют глиной.

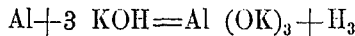
Далее заслуживают внимания: криолит (AlF₆Na₃); шпинель (Al₂O₄Mg) (алюминат магния), кристаллизующийся в правильной системе и изоморфный с магнитным железняком (Fe₂O₄Fe) и хромистым железняком (Cr₂O₄Fe); аюнит (Al₃K(SO₄)₂(OH)₆ моносимметрической

системы; гидраты окисей алюминия: гидраргиллит $\text{Al} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{---OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ моносимметрической системы,

боксит $\text{Al} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{---OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ и диаспор $\text{Al} \begin{array}{l} \text{---O} \\ \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ ромбической системы;

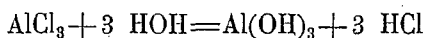
Корунд Al₂O₃ гексагональной системы, ромбоэдрической формы (рубин, сапфир, наждак): твердость 9, изоморфный с Fe₂O₃ и Cr₂O₃.

Алюминий—трехвалентный элемент, серебристо-белого цвета, на влажном воздухе он мало изменяется, растворяется легко в соляной кислоте, трудно растворим в серной и очень трудно в азотной кислоте; в едком же кали или натре, напротив, он легко растворяется, выделяя водород и образуя алюминат:



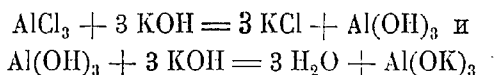
Алюминий образует только одну окись Al₂O₃ и потому дает только один ряд солей.

Все алюминиевые соли бесцветны, и те, которые растворимы в воде, имеют кислую реакцию, потому что в водном растворе они подвергаются в значительной степени гидролитическому расщеплению. Таким образом вполне понятно, почему при выпаривании водного раствора хлористого алюминия получается не хлористый алюминий, а нерастворимый в воде гидрат окиси:



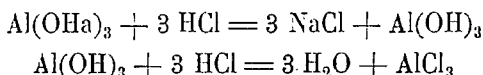
Характерна для алюминия его способность к образованию квасцов. Последние представляют собою двойные соли сернокислой соли алю-

2. Едкие кали или натр дают такой же осадок, как и аммиак; осадок этот легко растворим в избытке осадителя, причем образуется щелочный алюминат:

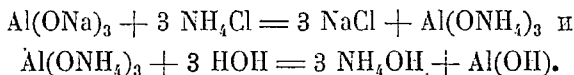


Таким образом гидрат окиси алюминия в данном случае играет роль кислоты.

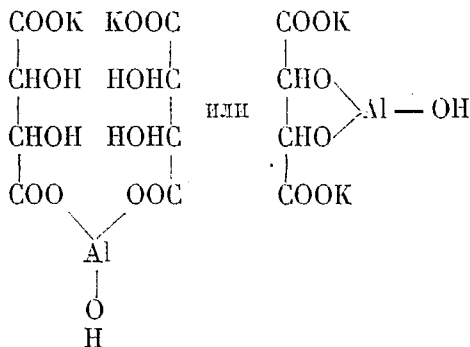
От прибавления к раствору алюмината разбавленной кислоты образуется сначала осадок гидрата окиси алюминия, который потом растворяется от дальнейшего прибавления кислоты:



Алюминаты разлагаются также хлористым аммонием, так как алюминат аммония вполне гидролитически расщепляется водою:

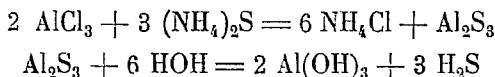


Гидрат окиси алюминия растворяется в нейтральных виннокислых щелочах, следовательно, вышеприведенные реактивы не дадут никакого осадка в присутствии винной кислоты. В этом случае алюминий находится в растворе не в виде иона алюминия, а в виде комплексного отрицательного иона, вероятно нижеследующего состава:

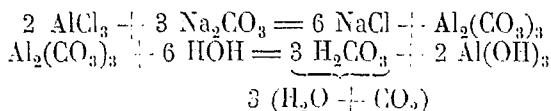


Подобно винной кислоте, многие другие органические оксикислоты и оксисоединения обладают теми же свойствами, так, напр., яблочная, лимонная кислоты, различные сахара, крахмал и т. д.

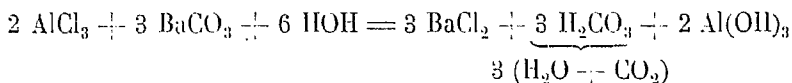
3. Сернистый аммоний дает осадок гидрата окиси, потому что образующееся сначала сернистое соединение сполна расщепляется гидролитически водою:



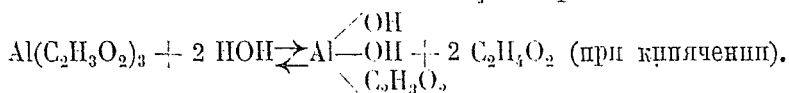
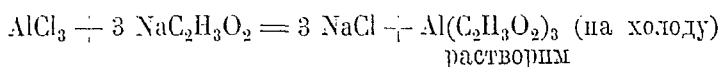
4. Углекислые щелочи осаждают гидрат окиси алюминия (гидролиз):



5. Углекислый барий. Взвешенный в воде углекислый барий также осаждают гидрат окиси:



6. Уксуснокислые щелочи в нейтральных растворах не дают никакого осадка, но при кипячении образуется объемистый осадок основного уксуснокислого алюминия:

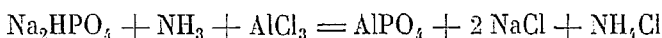


При охлаждении раствора основная уксуснокислая соль снова растворяется. Эта реакция обратима, причем она протекает тем полнее по уравнению слева направо, чем больше воды в растворе и чем выше температура.

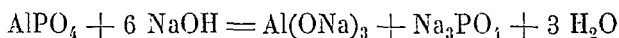
7. Фосфорнокислые щелочи (Na_2HPO_4) дают студенистый осадок фосфорнокислого алюминия:



или в присутствии аммиака:

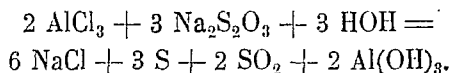


Фосфорвокислый алюминий растворим в минеральных кислотах, нерастворим в уксусной кислоте (отличие от Ca, Sr, Ba, Mg), но очень легко растворим в едком кали и натре:



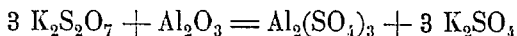
При кипячении щелочного раствора с хлористым аммонием осаждается смесь фосфорнокислого алюминия и гидрата окиси алюминия; напротив, хлористый барий дает фосфорнокислый барий, алюминий же в виде алюмината переходит в раствор.

8. Серноватистокислый натрий ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) при кипячении осаждают сполна алюминий в виде гидрата окиси:



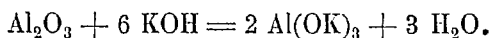
9. Морин. Если к спиртовому раствору морина (трудно-растворимый в воде пигмент желтого дерева, перев.) прибавить лишь следы какой-нибудь нейтральной алюминиевой соли, то появляется зеленая

Полученный сплав по окончании реакции содержит алюминий в виде сернокислого алюминия на-ряду с сернокислым калием:



Обработав сплав водой, мы получаем водный раствор серпокислого алюминия.

Окись, полученная прокаливанием гидрата окиси, может быть также переведена в растворимое состояние путем сплавления ее с едкими щелочами:



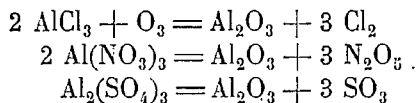
Эту операцию производят в серебряном тигле, но не в платиновом, так как последний от этого сильно разрушается.

Встречающаяся в природе Al_2O_3 (корунд, рубин, сапфир, наждак) может быть вполне переведена в растворимое состояние только путем сплавления с пироксернокислым калием или натрием.

Реакции сухим путем.

Соединения алюминия, при нагревании с содой на угле с помощью паяльной трубки, дают белую неплавкую, сильно светящуюся окись, которая, будучи смочена раствором азотнокислого кобальта, образует синюю неплавкую массу (Тенарова синь). Эту реакцию лучше всего производить на маленьком кусочке фильтровальной бумаги, на которой имеется небольшое количество испытуемого соединения. Укрепив бумажку в платиновой спирали и смочив ее разбавленной азотной кислотой, нагревают, чтобы соединение возможно больше растворилось и могло пропитать бумагу, чем достигается распределение вещества на большой поверхности. Затем смачивают небольшим количеством разбавленного раствора азотнокислого кобальта и сильно прокаливают; следы алюминия легко могут быть узнаны по появлению синей окрашенной массы. Присутствие посторонних окрашенных металлических окисей мешает реакции.

Соли алюминия летучи, поэтому не окрашивают пламени. При прокаливании на воздухе все алюминиевые соли, за исключением фосфорнокислой и кремнекислой, разлагаются, образуя окись:



Хром = Сг. Ат. вес = 52·15.

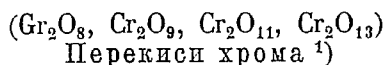
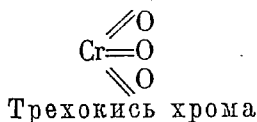
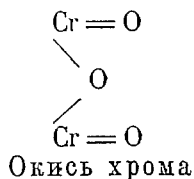
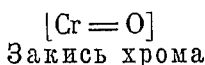
Уд. вес = 6·81.

Хром встречается в природе в виде хромита (Cr_2O_3 , FeO) изоморфного с шпинелью (см. алюминий); далее, в виде крокита (PbCrO_4), моносимметрической системы и лаксманнита, представляющего собою двойное соединение фосфорнокислой соли свинца и меди и основного хромовокислого свинца $[(\text{PO}_4)_2 (\text{Pb}, \text{Cu})_3, (\text{CrO}_4)_2\text{Pb}_3\text{O}]$. Хром, кроме того, встречается в малых количествах во многих силика-

тах, так, в мусковитах, биотитах, авгитах и т. д., и следовательно также и в продуктах выветривания горных пород, содержащих эти минералы, как, напр., в различных глинах, боксите и т. п.

Металлический хром представляет собою белую кристаллическую массу.

С кислородом он образует следующие окислы:

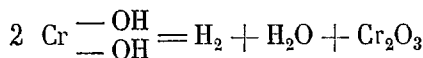


Таким образом хром является дву-, трех- и шестивалентным элементом.

Окислы CrO и Cr₂O₃ суть ангидриды оснований; при растворении в кислотах они дают соответствующие соли: соединения закиси и окиси хрома. Трехокись хрома есть ангидрид не существующей в свободном состоянии хромовой кислоты (H₂CrO₄), дающей с основаниями хромовокислые соли. Перекись хрома еще не была получена в чистом виде; ее рассматривают как ангидрид надхромовой кислоты.

А. Соединения закиси хрома.

Закись хрома известна только в форме своего гидрата Cr $\begin{array}{l} \text{—OH} \\ \text{—OH} \end{array}$, который при просушке дает окись хрома, отщепляя водород и воду:



Подобно гидрату закиси хрома и все соединения закиси хрома отличаются также большим непостоянством, причем они на воздухе быстро переходят в соединения окиси. В сухом состоянии известны только соли галоидных, фосфорной, угольной и уксусной кислот; сернокислая же соль существует только в растворе. Уксуснокислая соль Cr(C₂H₃O₂)₂ + H₂O представляет собою красное, рое кристаллическое тело, нерастворимое в воде, но легко растворимое в соляной кислоте. Этот раствор, как и растворы всех соединений закиси хрома, жадно поглощает кислород и поэтому применяется в газовом анализе для определения кислорода в смеси газов. Растворы соединений закиси хрома легко получаются путем восстановления соединений окиси хрома водородом в момент выделения (цинк и кислота). Восстановление в данном случае должно производиться без доступа воздуха.

¹⁾ См. стр. 82.

Вследствие незначительного постоянства этих соединений, они почти никогда не встречаются в аналитической практике и поэтому реакции соединений двувалентного хрома мы можем оставить без рассмотрения.

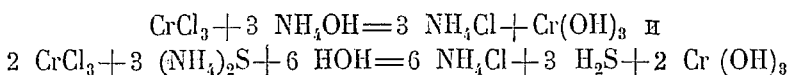
В. Соединения окиси хрома.

Все соединения окиси хрома содержат хром в виде трехвалентного элемента; они окрашены в зеленый или фиолетовый ¹⁾ цвет и большей частью растворимы в воде. Нерастворимы: окись и гидрат окиси хрома, фосфорнокислая соль, безводный хлорный хром и сернокислая соль, сильно пагретая в струе угольной кислоты. Полученный сухим путем фиолетового цвета хлорный хром CrCl_3 в кислотах не растворяется, но он легко растворим в воде в присутствии следов хлористого хрома или хлористого олова (станниоль и немного соляной кислоты). При растворении серо-зеленого гидрата окиси хрома в кислотах получают всегда зеленые растворы, которые при долгом стоянии становятся зелено-фиолетовыми или фиолетовыми, а при кипячении снова зелеными. Сернокислая соль окиси хрома образует с сернокислыми солями калия, аммония, цезия и рубидия кристаллизующиеся в правильной системе хромовые квасцы, дающие в водном растворе кислую реакцию, как и остальные растворимые соли окиси хрома (гидролиз).

Сернистый хром Cr_2S_3 может быть получен только сухим путем. При обработке его водой он сполна превращается в гидрат окиси с выделением сероводорода.

Реакции мокрым путем.

1. Аммиак (NH_4OH) и **сернистый аммоний** дают серозеленый студенистый осадок гидрата окиси хрома:

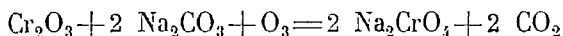


Гидрат окиси хрома отчасти растворим в избытке аммиака: раствор имеет фиолетовую окраску. Особенно легко гидрат окиси растворяется в аммиаке тогда, когда он получается из фиолетового раствора какой-нибудь соли окиси хрома в присутствии аммонийных солей. При этом образуются аммиачно-хромовые соединения, которые, однако, при кипячении раствора до исчезновения избытка аммиака сполна разлагаются, выделяя хром в виде гидрата окиси. Поэтому, желая вполне осадить хром в виде гидрата окиси посредством аммиака из раствора соли окиси хрома, мы должны производить осаждение при температуре кипения, применяя по возможности мало аммиака.

При прокаливании гидрата окиси хрома получают зеленую окись хрома, нерастворимую после долгого прокалывания в кислотах. Для растворения ее необходимо сплавлять с пироксерокалиевой солью, как это делается с окисью алюминия; или же ее сплавляют с углекислым

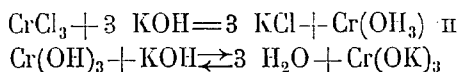
¹⁾ А. Werner и Al. Gubser. В. В. 34, стр. 1579 (1901).

натрием в присутствии небольшого количества селитры в платиновом тигле, причем получается легко растворимый хромовокислый натрий:



Растворив сплав в воде, подкислив раствор соляной кислотой и прибавив алкоголь, легко получают после кипячения раствор хлорного хрома зеленого цвета (стр. 81), из которого хром может быть осажден аммиаком. От сплавления окиси хрома с содой и селитрой в платиновом тигле последний немного разрушается, так что в растворе сплава будет находиться платина, которая после обработки соляной кислотой осаждается в виде сернистого соединения, если пропускать в кипящий раствор сероводород. Сернистую платину отделяют затем фильтрованием.

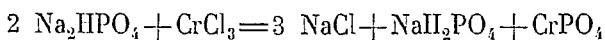
2. Едкое кали и натр дают такой же осадок, как и аммиак, — только этот осадок в избытке осадителя легко растворяется, образуя зеленые хромиты:



Гидрат окиси хрома играет в данном случае роль слабой кислоты. Эта реакция обратима. Присутствие большого количества воды обуславливает течение реакции по уравнению справа налево; особенно легко совершается этот процесс при температуре кипения. При кипячении разбавленных растворов происходит полный гидролиз: гидрат окиси хрома почти количественно выпадает снова (отличие от алюминия).

3. Углекислые щелочи, углекислый барий, сернистый аммоний и серноватистоокислые щелочи осаждают хром, как и алюминий, в виде гидрата окиси.

4. Фосфорнокислые щелочи дают зеленый аморфный осадок фосфорнокислой соли окиси хрома:



Фосфорнокислая соль окиси хрома легко растворима в минеральных кислотах, а также и в уксусной на холоду. При кипячении уксуснокислого раствора фосфорнокислая соль снова осаждается.

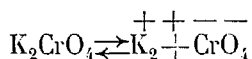
5. Уксуснокислые щелочи не дают никакого осадка в растворах солей окиси хрома, как на холоду, так и при нагревании. Но при одновременном присутствии больших количеств солей алюминия и солей окиси железа достигается почти полное осаждение хрома вместе с алюминием и железом в виде основной уксуснокислой соли. Если преобладает хром, то только часть этого металла осаждается в виде основной соли, фильтрат же содержит, наряду с хромом, еще железо и алюминий. Осаждение алюминия и железа уксуснокислыми щелочами в присутствии хрома всегда ненадежно.

6. Сероводород в кислых растворах солей окиси хрома не дает осадка.

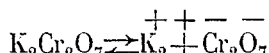
С. Соединения трехокси хрома.

Трехокись хрома (хромовый ангидрид) CrO_3 представляет собою красные, ромбические иглы, плавящиеся при 190°C , образуя черную жидкость и разлагающиеся приблизительно при 250°C на окись хрома и кислород. Трехокись хрома растворяется на воздухе и растворяется очень легко в воде; водный раствор окрашен в оранжево-красный цвет. При нейтрализации едким кали этот раствор становится желтым, и при испарении его выделяется красивая, окрашенная в желтый цвет, соль K_2CrO_4 , калийная соль хромовой кислоты (H_2CrO_4). Напротив, если подкислить желтый раствор хромовокислого калия и раствор подвергнуть кристаллизации, то получаются кристаллы двуххромовокислого калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в виде столбиков асимметрической системы, окрашенных в великолепный оранжево-красный цвет.

Водный раствор хромовокислого калия (K_2CrO_4) содержит бесцветные ионы калия и желтые ионы CrO_4^{2-} :



водный же раствор двуххромовокислого калия содержит, наряду с бесцветными ионами калия, оранжево-красные ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Мы можем поэтому на основании окраски раствора хромовокислой соли вывести заключение о природе заключающегося в нем хромат-иона. Так как водный раствор трехокиси хрома окрашен в оранжево-красный цвет, то мы должны в таком растворе допустить существование двуххромовой кислоты или ее $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — ионов, хотя до сих пор не удалось получить эту кислоту в свободном виде. Хромовая кислота (H_2CrO_4) в собственном смысле этого слова, кажется, даже не может существовать в водном растворе.

Примечание. Хотя по окраске раствора мы всегда можем заключить об окраске ионов и часто об окраске твердой соли, тем не менее мы, наоборот, не можем на основании того, что твердая соль окрашена в какой-нибудь цвет, заключить, что и раствор ее должен быть окрашенным, иначе говоря, мы не в состоянии сказать, что и ионы ее будут окрашены. Укажу для примера на желтый нодистый свинец, водный раствор которого бесцветен; также желтая и красная модификация подной ртути растворяются, хотя и мало, но все-таки заметно в воде, причем раствор опять-таки бесцветен.

Если раствор какой-нибудь соли окрашен, то окрашена также и твердая соль, но не наоборот.

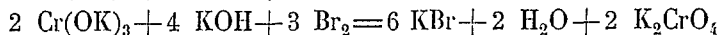
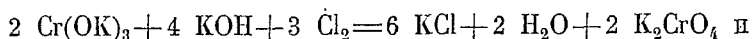
Большинство хромовокислых солей в воде нерастворимо, растворимы хромовокислые щелочи, кальций, стронций и магний. Все хромовокислые соли растворимы в азотной кислоте; очень трудно растворим сплавленный хромовокислый свинец.

Образование хромовокислых солей.

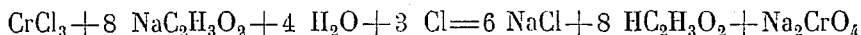
Все соединения хрома легко окисляются в соли хромовой кислоты. Смотря по тому, растворимо или нерастворимо данное соединение, при окислении руководствуются нижеследующими методами:

Окисление растворимых хромовых соединений производят в щелочном растворе:

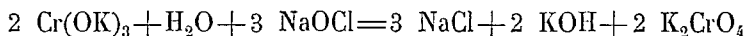
а) посредством галогенов. При пропускании хлора или от прибавления брома к раствору соли окиси хрома, содержащему избыток едкого кали или натра, окисление совершается в несколько минут. Зеленый раствор хромита становится светло-желтым;



Также и в присутствии уксуснокислого натрия соединения окиси хрома могут быть окисляемы галогенами; на холоду этот процесс протекает крайне медленно, при нагревании же быстро:



б) посредством хлорноватистых солей (хлорноватистонатриевая соль, хлорная известь и т. п.):



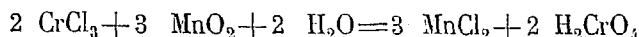
в) посредством перекиси свинца, для чего щелочной раствор кипятят с перекисью свинца:



г) посредством перекиси водорода; реакция протекает при нагревании:



е) посредством свежесажженной перекиси марганца. Окисление совершается уже при кипячении нейтрального и даже совсем слабокислого раствора:

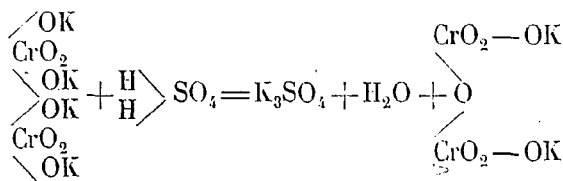


Окисление в кислом растворе может быть произведено только в присутствии крепкой азотной кислоты посредством хлорноватокислого калия.

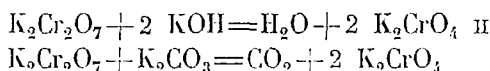
Окисление нерастворимого хромового соединения, как, напр., сильно прокаленной окиси хрома или встречающегося в природе минерала хромита производят путем сплавления с содой и селитрой или хлорноватокислым калнем (см. стр. 77).

Полученные таким образом хромовокислые щелочи окрашены в интенсивно желтый цвет и очень легко растворяются в воде. От прибавления кислоты к нормальному раствору хромовокислой соли желтый

цвет переходит в оранжевый вследствие образования двуххромовой кислоты соли:



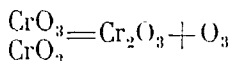
Наоборот, двуххромовокислые щелочи от прибавления к ним едких или углекислых щелочей снова превращаются в нормальные хромовокислые соли:



причем раствор становится опять желтым.

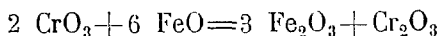
Подобно тому как окись хрома в щелочном растворе легко присоединяет к себе кислород, переходя в соединения трехокси хрома, точно так же последние в кислом растворе легко отдают кислород и снова переходят в соединения окиси хрома. Хромовая кислота и хромовокислые соли в кислом растворе являются сильными окислителями.

Процесс окисления совершается в самой общей форме по следующему уравнению:

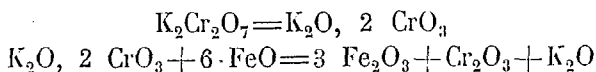


Это распадение, легко происходящее при прокаливании трехокси хрома, протекает также легко и в водном растворе в присутствии способных окисляться веществ; так, соли закиси железа тотчас окисляются на холоду в соли окиси железа:

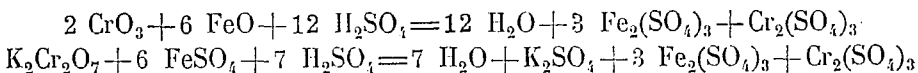
а) трехокисью хрома:



б) двуххромовокислым калием:

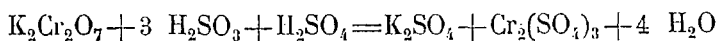


Для растворения образующихся окислов необходимо достаточное количество кислоты:

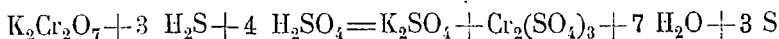


Таким же образом окисляются сернистая кислота, **серо-водород** и водистый водород при обыкновенной температуре; щавелевая кислота, алкоголь — после долгого стояния, быстро при нагревании; хлористый и бромистый водород — только при нагревании.

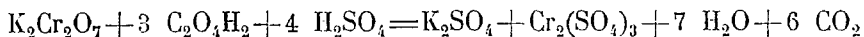
Сернистая кислота окисляется в серную:



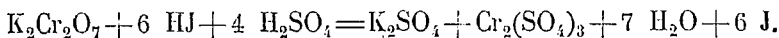
Сероводород окисляется в серу, которая выделяет и мутит раствор:



Щавелевая кислота ($C_2O_4H_2$) окисляется в угольную кислоту:

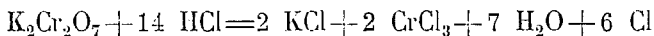


Подный водород окисляется в иод.

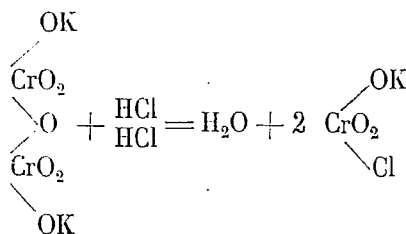


При всех этих реакциях происходит изменение желтого цвета в зеленый, потому что желтая хромовая кислота восстанавливается в зеленую соль окиси хрома. При окислении иодистого водорода на холоду раствор становится не зеленым, а бурным, вследствие выделения иода; но если раствор нагреть до кипения, то иод улетучится и зеленая окраска делается заметной.

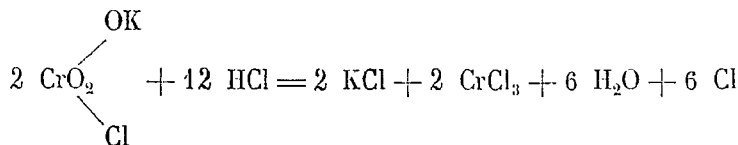
Хлористый водород также окисляется хромовой кислотой в хлор:



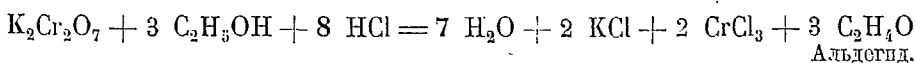
В виду того, что эта реакция совершается только при нагревании, ею удобно пользоваться для получения хлора в малых количествах для аналитических целей, так как с прекращением нагревания прекращается и выделение хлора. При этом необходим всегда избыток соляной кислоты, в противном случае хлор не будет выделяться вследствие образования калиевой соли хлорохромовой кислоты:



требующей для своего разложения больше соляной кислоты:

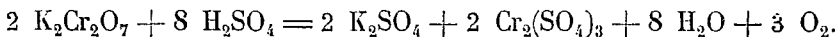


При одновременном действии соляной кислоты и алкоголя (C_2H_5OH) на хромовую кислоту происходит при слабом нагревании восстановление без выделения хлора, и алкоголь окисляется в альдегид

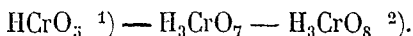


Этой реакцией мы чаще всего пользуемся в тех случаях, когда дело идет только о восстановлении хромовой кислоты, потому что альдегид (узнается по своеобразному запаху) и избыток алкоголя могут быть легко удалены путем нагревания, и в растворе тогда остается только хром и металл хромовокислой соли в виде хлористых соединений.

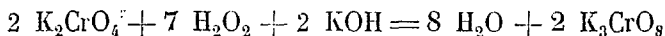
При нагревании хромовокислых солей с концентрированной серной кислотой происходит восстановление хромовой кислоты с выделением кислорода:



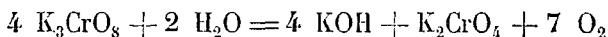
Характерно отношение свободной хромовой кислоты к перекиси водорода. Последняя может превратить хромовую кислоту в различные надхромовые кислоты, окрашенные в синий цвет и растворимые в эфире:



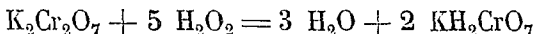
От прибавления нейтральной перекиси водорода к холодному щелочному раствору хромовокислой щелочи раствор окрашивается в красный цвет, вследствие образования щелочной соли надхромовой кислоты (H_3CrO_8):



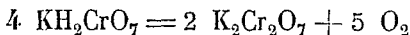
Постепенно исчезает с выделением кислорода красная окраска и на ее место появляется снова желтая окраска хромата:



От прибавления к холодному водному раствору двуххромовокислого калия перекиси водорода раствор окрашивается в фиолетовый цвет вследствие образования калиевой соли надхромовой кислоты (H_3CrO_7):



но и здесь скоро исчезает фиолетовая окраска с выделением кислорода и образованием двуххромовокислой соли:



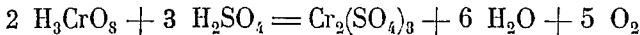
При взбалтывании красного или фиолетового раствора с эфиром последний остается бесцветным.

Совершенно иначе относятся растворы хромовокислых солей в присутствии избытка разбавленной серной кислоты и избытка перекиси водорода. В таких случаях всегда образуется наиболее богатая кисло-

¹⁾ *O. F. Wiede* (В. В. 30 (1897), стр. 3189) выделил триамин надхромовокислого ангидрида CrO_4 , 3 NH_3 , и *E. Riesefeld* (Zur Kenntniss d. Ueberchromsäuren und ihrer Salze, Habilitationsschrift, Freiburg, i, В. 1906, стр. 35) получил надхромовокислый пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCrO}_6$.

²⁾ *E. Riesefeld* (loc. cit.) выделил красные надхромовокислые соли: Na_2CrO_8 , K_3CrO_8 и $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ и синие: KH_2CrO_7 и $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{CrO}_7$.— K_3CrO_8 является аналогом K_3TaO_8 Меликова и Писаржевского. *Zeitschr. f. anorg. Ch.* 20 (1899), стр. 346.

родом надхромовая кислота (H_2CrO_5), окрашивающая раствор в интенсивно синий цвет. Но и здесь через некоторое время исчезает синяя окраска с выделением кислорода, и раствор становится зеленым, так как весь хром теперь находится в виде окисного соединения:



Надхромовая кислота легко растворима в эфире и при взбалтывании водного раствора с эфиром переходит в последний, окрашивая его в красивый синий цвет. Надхромовая кислота лучше сохраняется в эфирном, чем в водном растворе.

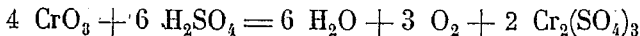
Так как надхромовая кислота окрашена в интенсивно синий цвет и легко образуется, то ее образование является весьма чувствительной реакцией на свободную хромовую кислоту. Но вследствие того, что надхромовая кислота легко разлагается, реакцию производят следующим образом: к 1—2 *ж. с.* раствора перекиси водорода приливают немного разбавленной серной кислоты и около 2 *ж. с.* эфира и сильно взбалтывают; затем прибавляют несколько капель раствора хромовой кислоты или хромовокислой соли и снова сейчас же взбалтывают. В присутствии только $\frac{1}{10}$ *мгр.* хромовой кислоты всплывающий наверх эфирный слой окрашивается в интенсивно-синий цвет, и даже в присутствии $\frac{7}{1000}$ *мгр.* хромовой кислоты синее окрашивание эфира еще заметно (Al. Lehner).

Так как большинство хромовокислых солей в воде нерастворимо и очень характерно окрашено, то открытие хрома лучше всего удастся, когда он находится в виде хромовокислой соли.

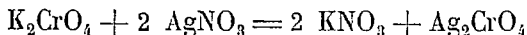
Реакции осаждения хромовой кислоты.

1. Серная кислота. От разбавленной серной кислоты происходит, самое большое, перемена окраски в оранжевый цвет. Выделения газа не бывает.

Концентрированная серная кислота вызывает на холоду перемену окраски в оранжевый цвет и часто выделение красных игол (CrO_3 ¹⁾; при нагревании раствор становится зеленым, так как хромовая кислота восстанавливается в соль окиси хрома с выделением кислорода:



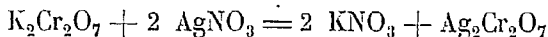
2. Азотнокислое серебро осаждает из нейтральных растворов хромовокислых солей бурокрасный осадок хромовокислого серебра:



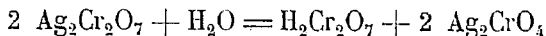
растворимого в аммиаке и минеральных кислотах (соляная кислота превращает его в белое нерастворимое хлористое серебро и хромовую кислоту), почти нерастворимого в уксусной кислоте. От прибавления азотнокислого серебра к умеренно концентрированному раствору дву-

¹⁾ При известных условиях образуется желтая, как охра, очень расплывающаяся хромосерная кислота H_2CrSO_5 , калвева соль которой известна. Journ. f. pr. Ch. 28, стр. 371 и Ann. 126, стр. 171.

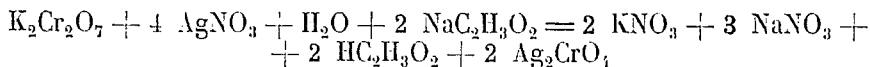
хромовокислого калия образуется красно-бурый осадок двуххромовокислого серебра:



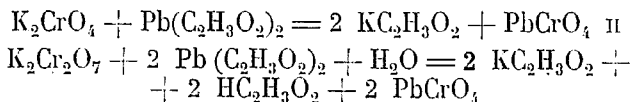
которое при кипячении с водою распадается на хромовую кислоту и хромовокислое серебро:



При действии на двуххромовокислый калий азотнокислого серебра в присутствии уксуснокислого натра осаждается нейтральное хромовокислое серебро:

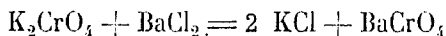


3. Уксуснокислый свинец образует в растворах хромовокислых и двуххромовокислых солей желтый осадок хромовокислого свинца, растворимого в азотной, нерастворимого в уксусной кислоте:



Применяя азотнокислый свинец, для полноты осаждения необходимо прибавлять уксуснокислый натрий.

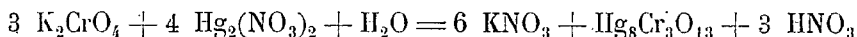
4. Хлористый барий осаждает из растворов хромовокислых солей желтый осадок хромовокислого бария:



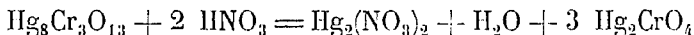
растворимого в минеральных кислотах и нерастворимого в уксусной кислоте.

Из растворов двуххромовокислых солей осаждение бывает полным только при прибавлении уксуснокислых щелочей (см. стр. 61).

5. Азотнокислая соль закиси ртути дает на холоду бурый осадок основной хромовокислой соли закиси ртути:



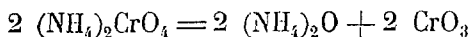
которая при кипячении превращается в нейтральную хромовокислую соль закиси ртути огненно-красного цвета:



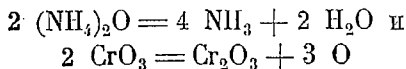
Отношение трехоксида хрома и хроматов к прокаливанию.

Нами было уже указано, что трехокись хрома при прокаливании распадается на окись хрома и кислород: $4 CrO_3 = 2 Cr_2O_3 + 3 O_2$. Вполне аналогично относится к прокаливанию хромовокислые соли аммония и ртути. Так, напр., хромовокислый аммоний дает окись хрома, аммиак, азот и воду.

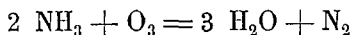
Ход этой реакции мы можем себе представить приблизительно следующим образом: сначала хромовокислая соль распадается на ангидрид основания и кислоты:



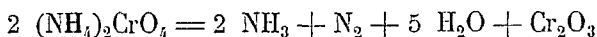
Окись аммония распадается на аммиак и воду, а трехокись хрома — на окись хрома и кислород:



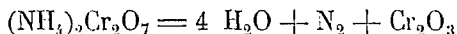
Кислород тотчас окисляет часть аммиака, образуя при этом воду и азот:



так что вся реакция может быть выражена следующим уравнением:

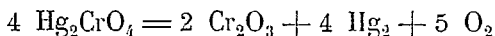


Двухромовокислый аммоний выделяет только воду и азот:

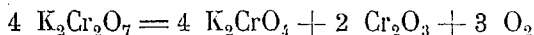


Это ращепление сопровождается воспламенением. Остающаяся Cr_2O_3 очень объемистого вида и напоминает зеленые чайные листья; ее поэтому называли чайнолиственной окисью хрома.

Хромовокислые соли ртути распадаются при прокаливании на окись хрома, металлическую ртуть и кислород:

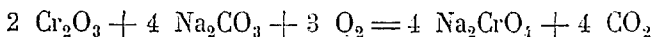


Двухромовокислые щелочи дают при сильном накаливании нормальную хромовокислую соль, окись хрома и кислород:



Реакции на хром сухим путем.

Все хромовые соединения окрашивают шарик буры или фосфорной соли, как в окислительном, так и в восстановительном пламени, в изумрудно-зеленый цвет. Будучи прокалены с содой на угле при помощи паяльной трубки, они дают зеленые шлаки, которые после долгого прокалывания оставляют зеленую неплавкую окись хрома. При сплавлении с содой и селитрой в платиновой спирали все хромовые соединения дают желтый сплав, состоящий из хромовокислой щелочи:



Растворив сплав в воде, подкислив раствор уксусной кислотой и прибавив к нему азотнокислого серебра, мы получим красную соль хромовокислого серебра. Эта реакция чрезвычайно чувствительна и применима для открытия ничтожнейших следов хрома. Последний может быть по этому методу открыт в сукне, протравленном хромовыми солями. Для этого достаточно золы от нити длиной в 5 см.

Железо = Fe. Ат. вес = 55·9.

Уд. вес = 7·88. Т. пл. = около 1600° С¹⁾.

Местонахождение: Самородное железо встречается на земном шаре только спорадически. В некоторых базальтах оно находится в виде чрезвычайно мелких вкраплений. Далее, на гренландском острове Диско—в виде глыб весом в несколько сот центнеров в сопровождении Ni, Co, C, S и P; наконец, самородное железо находят в метеоритах.

Важнейшие руды железа суть окислы железа и сернистое его соединение.

Упоминания заслуживают: гематит (Fe₂O₃) ромбоэдрический с., изоморфен с корундом; магнитный железняк (Fe₃O₄), правильной с., изоморфен со шпинелью; гётит (FeHO₂), ромбической с., изоморфен с диаспором и манганитом; лимонит (Fe₃H₆O₉); луговая железная руда (Fe(OH)₃), применяющаяся для очистки светильного газа; далее сидерит (FeCO₃), ромбоэдрич., изоморфен с кальцитом и т. д.; пирит (FeS₂) правильной и марказит (FeS₂) ромбической с.; таким образом двусернистое железо диморфно. Вивианит [Fe₃(PO₄)₂·8H₂O], моноксиметрич. с.

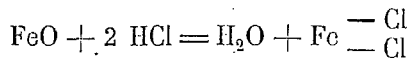
Продажное металлическое железо всегда содержит примеси, состоящие из углеродистого, сернистого, фосфористого, кремнистого железа, таких же соединений марганца и графита и т. д.

При растворении продажного железа в кислотах (соляной, серной) выделяется водород с примесью небольших количеств углеводородов, сероводорода, фосфористого и кремнистого водорода, придающих газу дурной запах; такое железо почти всегда оставляет нерастворимый остаток, состоящий большей частью из углерода.

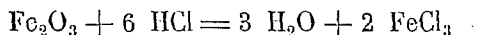
Железо бывает двухвалентным и трехвалентным и образует следующие окислы:

FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	[FeO ₃]
Закись железа	Окись железа	Закись-окись железа	Трехокись же- леза ²⁾

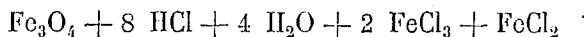
От растворения окислов в кислотах получают соответственные соли железа; так, закись железа с соляной кислотой дает хлористое:



а окись железа—хлорное железо:



закись-окись железа дает смесь хлористого с хлорным железом:



¹⁾ См. *Carnelley B. B.* 1879, стр. 441. По *Pictet C.* г. 88, чистое железо плавится при 1600°С.

²⁾ Трехокись железа, содержащая шестивалентное железо, не была изолирована; она играет роль ангидрида кислоты в железнокислых солях (ферратах), имеющих общую формулу R₂FeO₄ и легко разлагаемых водою.

Таким образом железо дает два ряда солей; соли, получающиеся из закиси железа, составляют ряд **закиси железа**, и последнее в них двухвалентно; соли, происходящие из окиси железа, составляют ряд **окиси железа**; в них железо трехвалентно.

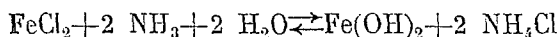
Оба ряда солей относятся совершенно различно к реактивам, так что каждый ряд будет нами рассмотрен в отдельности.

А. Соединения закиси железа.

Соединения закиси железа, получающиеся при растворении в кислотах металлического железа, закиси и гидрата закиси железа, углекислой соли закиси железа и сернистого железа и т. д., в кристаллическом состоянии большею частью зеленого цвета, в безводном—белого, желтого или голубоватого цвета. В крепких растворах они зеленоватого цвета, в разбавленных—почти бесцветны. Соединения закиси железа легко переходят в соединения окиси: они суть сильные восстановители.

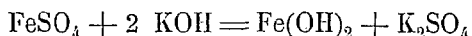
Реакции мокрым путем.

1. Аммиак из нейтральных растворов осаждает белый гидрат закиси железа. Осаждение неполное:



в данном случае происходит то же самое, что и с солями магния (см. стр. 51). В присутствии аммониевых солей реакция протекает по уравнению справа налево; поэтому аммиак без доступа воздуха не дает никакого осадка в растворах солей закиси железа, содержащих достаточно аммониевой соли. Но при доступе воздуха образуется быстро увеличивающаяся муть, которая сначала окрашена в зеленоватый цвет, переходящий затем почти в черный и, наконец, в бурый. Это происходит от того, что находящееся в растворе очень незначительное количество гидрата закиси железа превращается кислородом воздуха сначала в почти нерастворимый гидрат закиси-окиси железа и, наконец, в гидрат окиси железа.

2. Едкие кали и натр дают (без доступа воздуха) белый осадок гидрата закиси железа. Осаждение полное:

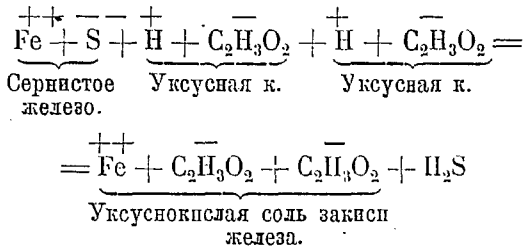


на воздухе происходит быстрое окисление в гидрат окиси железа.

3. Сероводород не дает осадка в кислых растворах солей закиси железа, из разбавленных нейтральных растворов осаждается небольшое количество сернистого железа; но в присутствии **большого количества уксуснокислых щелочей**, лучше всего уксуснокислого аммония, сероводород осаждает, хотя и не вполне, но в значительной степени сернистое железо, несмотря на легкую растворимость последнего в уксусной кислоте. Этот чрезвычайно интересный факт представляет собою поучительный пример химического действия масс.

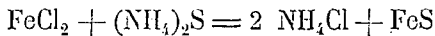
Процесс растворения сернистого железа в уксусной кислоте мы можем объяснить себе следующим образом. Ни одно тело, а следовательно, и сернистое железо нельзя рассматривать, как абсолютно

нерастворимое в воде. Но растворенная часть так мала, что присутствие ее мы можем констатировать только физическим, а не химическим путем. Эта чрезвычайно малая часть практически вполне диссоциирована электролитически. При действии на сернистое железо уксусной кислоты электроположительные водородные ионы последней нейтрализуются отрицательными серными ионами сернистого железа, образуя нейтральный сероводород H_2S , который, как газ, большей своей частью улетучивается из жидкости:



Таким образом происходит нарушение равновесия; нарушенное равновесие снова восстанавливается путем дальнейшего растворения сернистого железа, и вышеприведенный процесс повторяется до тех пор, пока все сернистое железо окончательно не растворится. Растворимость обуславливается наличием свободных водородных ионов. Но если мы теперь будем повышать концентрацию ионов $C_2H_3O_2$, то диссоциация уксусной кислоты по закону химического действия масс должна уменьшиться, вследствие чего произойдет уменьшение количества водородных ионов, а следовательно и значительное уменьшение растворимости сернистого железа. Увеличение же концентрации ионов $C_2H_3O_2$ достигается прибавлением легко диссоциирующей уксуснокислой щелочи.

4. Сернистый аммоний вполне осаждает железо в виде черного сернистого железа:

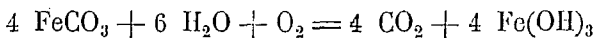


легко растворяющегося в кислотах с выделением сероводорода. На влажном воздухе оно становится тотчас бурым, так как переходит, выделяя серу, в основную сернокислую соль окиси железа.

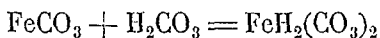
5. Углекислые щелочи осаждают белую углекислую соль:



которая на воздухе быстро становится зеленой и затем бурой, так как она переходит с отщеплением угольной кислоты в гидрат окиси железа:

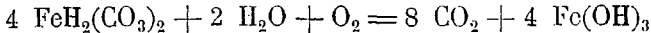


Углекислая соль закиси железа растворяется в воде, насыщенной угольной кислотой, образуя кислую углекислую соль закиси железа:



соединение, встречающееся почти во всех углекислых минеральных водах, содержащих железо; это соединение, подобно средней соли, под

влиянием кислорода воздуха разлагается, выделяя гидрат окиси железа:

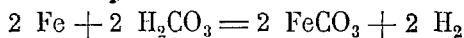


Поэтому во всех железистых минеральных водах, в случаях соприкосновения их с воздухом, выделяется бурый осадок гидрата окиси железа и этим объясняется часто наблюдаемое помутнение таких вод, закупоренных для транспорта в бутылках. Для устранения образования осадка гидрата окиси железа бутылки должны быть так наполнены водой и закупорены, чтобы в них не могли попасть и следы воздуха: ничтожнейшие следы последнего обуславливают помутнение воды, потому что образующийся в ней гидрат окиси железа совершенно нерастворим в воде, насыщенной углекислотой.

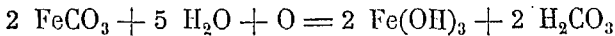
Здесь мы считаем уместным сказать несколько слов о ржавлении железа. Известен факт, что железо на влажном воздухе ржавеет. Происходящий при этом процесс есть круговой процесс. В процессе ржавления железа играют роль 3 фактора:

1. кислота,
2. вода,
3. кислород.

Процесс ржавления всегда обуславливается какой-либо кислотой (для этого достаточна даже самая слабая кислота, как, напр., угольная), превращающей металл в соль закиси железа с выделением водорода:



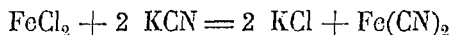
На образовавшуюся соль закиси железа действуют вода и кислород, причем железо образовавшейся закисной соли выделяется в виде гидрата окиси и одновременно освобождается то же самое количество кислоты, которое послужило для образования соли закиси железа.



Освобожденная кислота снова действует на металл, образуя соль закиси железа. Таким образом, для окисления больших количеств железа достаточны следы кислоты. При отсутствии последней железо не ржавеет. Чтобы воспрепятствовать образованию ржавчины, нужно парализовать действие кислоты каким-нибудь основанием, напр., известковым молоком: железо под каким-либо щелочным раствором остается блестящим.

Что действие угольной кислоты на блестящую поверхность железа весьма значительно, может быть легко продемонстрировано, если обработать металл водой, освобожденной от воздуха, но содержащей углекислый газ. Спустя несколько часов выделяется измеримое количество водорода, а раствор содержит эквивалентное количество железа в виде кислой углекислой соли.

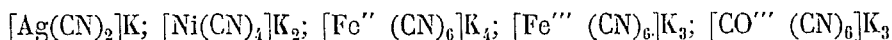
6. Цианистый калий осаждает желто-бурое синеродистое железо:



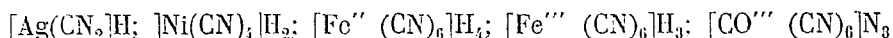
растворимое в избытке с образовавшем железистосинеродистого калия:



Получающийся при этом железистосинеродистый калий, красиво кристаллизующийся, не представляет собою **соли закиси железа**, но **соль калия**. Она не дает ни одной из вышеупомянутых реакций солей закиси железа, водный раствор ее, следовательно, не содержит ионов двухвалентного железа, а только ионы калия и $\text{Fe}(\text{CN})_6$. Растворимость синеродистых металлов в синеродистом калии с образованием комплексных солей представляет собою явление общего характера; так, в цианистом калии растворяются цианистые серебро, никкель, железо (закись и окись) и кобальт, образуя следующие комплексные соли:

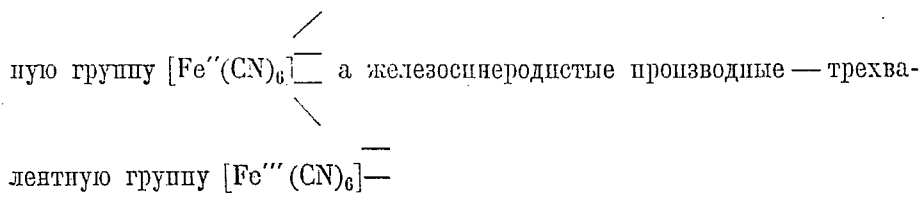


Эти соединения должны быть рассматриваемы, как соли соответственных кислот:

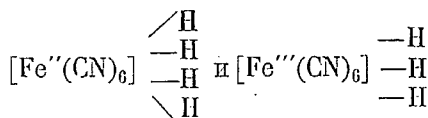


и в действительности, три последние кислоты легко удается получить в свободном состоянии, первые же две не были получены, так как они тотчас распадаются на цианистый металл и цианистоводородную кислоту, подобно угольной кислоте, распадающейся на воду и двууглекислый газ.

Для железа существует два ряда комплексных цианистых соединений: железистосинеродистые и железосинеродистые соединения. Железистосинеродистые производные содержат четырехвалент-



Если эти группы соединены с водородом, то мы получаем соответственные кислоты:



Железистосинеродистый
водород

Железосинеродистый
водород

Путем замещения водородных атомов металлом получают соответственные соли:

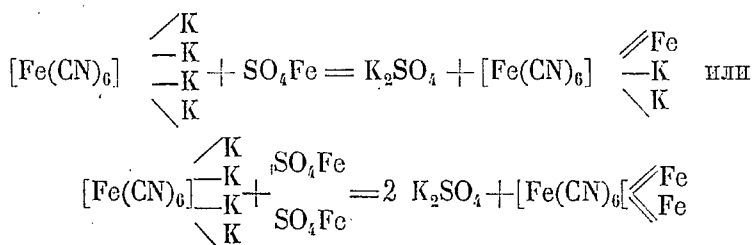


Железистосинеродистый калий
(Желтая кровяная соль)

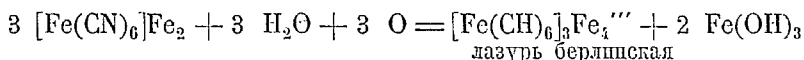
Железосинеродистый калий
(Красная кровяная соль)

Железистосинеродистый калий, как уже было упомянуто, распадается при растворении в воде на ион $[\text{Fe}''(\text{CN})_6]$ и ион калия, а железосинеродистый калий на тот же ион калия и ион $[\text{Fe}'''(\text{CN})_6]$. Характерно для цианистых соединений закиси и окиси железа растворимость их щелочных и щелочно-земельных солей и нерастворимость, а также и цвет соответственных солей тяжелых металлов, главным образом железа, как закисных, так и окисных соединений последнего. Они поэтому являются весьма чувствительными реактивами для двух- и трехвалентных соединений железа.

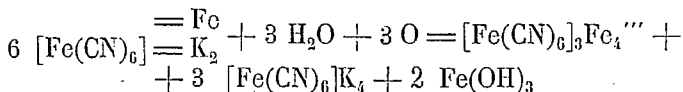
7. Железистосинеродистый калий $[\text{Fe}''(\text{CN})_6]\text{K}_4$ дает в растворах солей закиси железа при полном отсутствии воздуха железистосинеродистую соль закиси железа и калия или железистосинеродистую соль закиси железа, смотря по тому, реагирует одна или две молекулы соли закиси железа с молекулой железистосинеродистого калия:



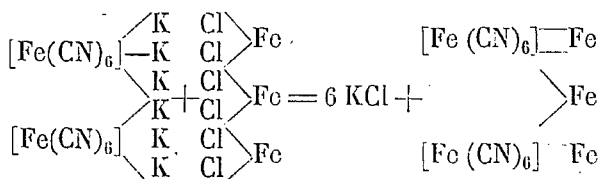
Хотя обе соли белого цвета, но они получаются почти всегда светло-синими, потому что эти соли тотчас окисляются на воздухе, образуя соль окиси железа железистосинеродистой кислоты, берлинскую лазурь:



Белая железистосинеродистая соль калия и закиси железа на воздухе также быстро переходит в берлинскую лазурь:



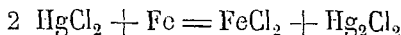
8. Железосинеродистый калий $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ дает в нейтральных или кислых растворах солей закиси железа темносиний осадок соли закиси железа железосинеродитоводородной кислоты, называемой турбулевой синью:



Турбулева синь нерастворима в кислотах; к едкому кали и натру она относится точно так же, как и другие соли закиси железа,

Открытие закиси железа в присутствии металлического железа.

Смесь обрабатывают на водяной бане большим избытком нейтрального раствора хлорной ртути, причем только металлическое железо превращается в растворимое хлористое железо:



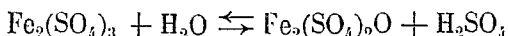
Фильтруют и к фильтрату прибавляют железосинеродистого калия; появление осадка турбулентной сини служит признаком присутствия металлического железа.

Остаток после фильтрования промывают холодной водой до удаления всего хлористого железа, обливают его затем разбавленной соляной кислотой ¹⁾ и к фильтрату прибавляют железосинеродистого калия; снова появляющийся осадок турбулентной сини указывает на присутствие закиси железа.

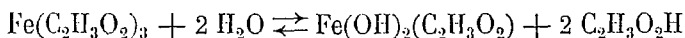
В. Соединения окиси железа.

Окись железа (Fe_2O_3) красно-бурого, а после прокаливании серо-черного цвета; при растирании ее получается красный порошок.

Соли окиси железа в кристаллическом состоянии большею частью желтого или бурого цвета, железноаммонийные квасцы — бледно-фиолетового. В водном растворе соли окиси железа желтобурого цвета; раствор показывает кислую реакцию вследствие гидролиза. Разбавление и нагревание благоприятствуют гидролизу, поэтому все сильно разбавленные растворы солей окиси железа при кипячении выделяют основную соль:



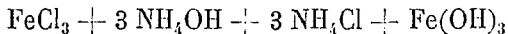
Соли слабых кислот выделяют часто все железо в виде основной соли, так, напр., углесуюкислая соль.



Все основные соли окиси железа превращаются снова в нейтральные соли при помощи разбавленных кислот.

Реакции солей окиси железа мокрым путем.

1. Аммиак осаждает бурый студенистый гидрат окиси железа:



Гидрат окиси железа легко растворим в кислотах. При прокаливании он теряет воду и переходит в окись, трудно растворимую в разбавленных кислотах. Легче всего перевести ее в раствор путем продолжительной обработки концентрированной соляной кислотой при умеренном нагревании.

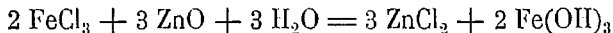
2. Едкие кали и натр также образуют осадок гидрата окиси железа.

¹⁾ Выделение при этом водорода служит признаком присутствия металлического железа. В этом случае снова повторяют обработку смеси HgCl_2 .

3. Углекислый натрий дает бурый осадок основной углекислой соли, совершенно разлагающейся гидролитически на гидрат окиси и угольный ангидрид при температуре кипения

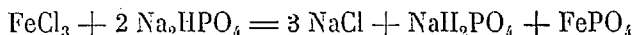


4. Окиси цинка и ртути также осаждают железо в виде гидрата окиси:

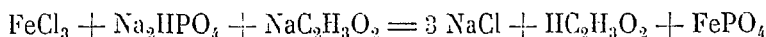


Эта реакция находит широкое применение при количественном анализе.

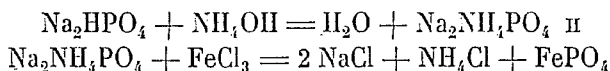
5. Фосфорнокислый натрий осаждает желтовато-белую фосфорнокислую соль окиси железа:



Фосфорнокислая соль окиси железа нерастворима в уксусной кислоте, легко растворима в минеральных кислотах. Поэтому осаждение железа посредством кислой фосфорнонатриевой соли бывает полным только при избытке осадителя или в присутствии уксуснокислой щелочи.



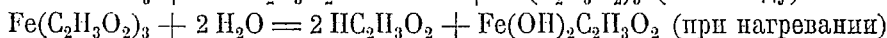
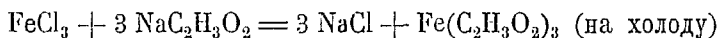
По последнему способу осаждается все железо и вся фосфорная кислота. Мы часто пользуемся этой реакцией для количественного осаждения фосфорной кислоты. Можно достигнуть полного осаждения железа из его раствора не только при помощи прибавления уксуснокислой щелочной соли, но также и посредством кислой фосфорнонатриевой соли, если последнюю предварительно точно нейтрализовать аммиаком:



Но если прибавить к соли окиси железа избыток аммиака и фосфорнонатриевой соли, то осаждение железа будет неполным, потому что фосфорнокислая соль окиси железа в присутствии аммиака или углекислого аммония растворяется в избытке фосфорнонатриевой соли, образуя комплексные соли бурого цвета.

Посредством аммиака фосфорнокислая соль окиси железа превращается в бурую основную фосфорнокислую соль; при действии едкого кали он почти целиком переходит в гидрат окиси железа и фосфорнокалиевую соль, при сплавлении с едкими или углекислыми щелочами он совершенно разлагается.

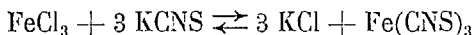
6. Уксуснокислые щелочи дают в холодном нейтральном растворе темнубурое окрашивание; при кипячении разбавленных растворов все железо выделяется в виде основной уксусножелезной соли:



Все вышеприведенные реакции не происходят в присутствии органических окислителей (винной, яблочной, лимонной и т. п.) и много-

атомных алкогелей (напр., глицерин, эритрит, маннит, сахара), потому что образуются комплексные соли, в которых железо находится в виде комплексного аниона (см. алюминий, стр. 73).

7. Роданистый калий дает в растворах солей окиси железа крованокрасное окрашивание.



Эта реакция обратима; красный цвет бывает наиболее интенсивным при избытке соли окиси железа или роданистого калия.

При взбалтывании раствора с эфиром $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ переходит в последний. Родановое железо легко соединяется с роданистым калием, образуя комплексную соль железороданистого калия:

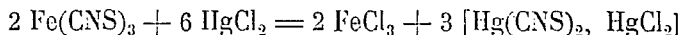


вполне аналогичного железосинеродистому калию:



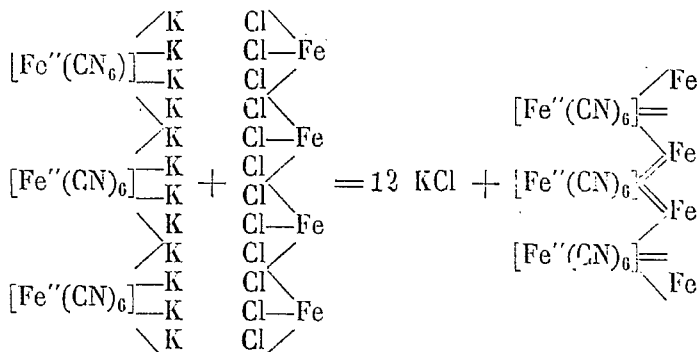
Комплексная соль в эфире нерастворима, растворима только $\text{Fe}(\text{CNS})_3$; поэтому красное окрашивание происходит от образования роданового железа, а не от комплексной соли.

Эта реакция чрезвычайно чувствительна, однако, не всегда надежна. В присутствии большого количества уксуснокислой щелочи раствор окрашивается в неопределенный цвет, а в присутствии органических окисоединений, как, напр., винной кислоты и т. п., реакция не идет в нейтральном растворе, а только при подкислении соляной кислотой. Красное окрашивание совсем исчезает от прибавления хлорной ртути, вступающей в обменное разложение с родановым железом, образуя бесцветную растворимую двойную ртутную соль:



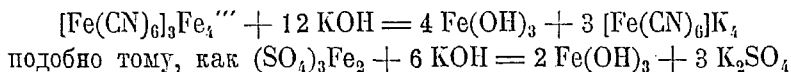
- Азотистая кислота точно так же разрушает красную окраску роданового железа.

8. Железистосинеродистый калий $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ осаждает из нейтральных или кислых растворов солей окиси железа берлинскую лазурь (интенсивно синего цвета):

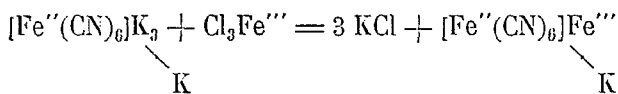


1) $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]\text{K}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$. См. *Rosenheim. Zeitschr. für anorg. Ch.* 1901, Том XXVII, стр. 298.

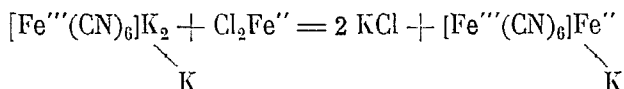
Берлинская лазурь или железистосинеродистоводородная соль окиси железа нерастворима в воде, но растворима в щавелевой кислоте, причем получается раствор синего цвета (спине чернила). Она растворима также в концентрированной соляной кислоте, но при прибавлении водой снова выпадает. Берлинская лазурь, как железистосинеродистоводородная соль окиси железа, относится к едким щелочам точно так же, как и другие соли окиси железа: она образует гидрат окиси железа и щелочную соль железистосинеродистоводородной кислоты:



Кроме нерастворимой берлинской лазури, существует еще растворимая модификация ее ¹⁾, получающаяся при прибавлении соли окиси железа к избытку железистосинеродистого калия:

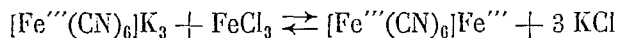


Та же самая соль получается, если соль закиси железа прибавить к железосинеродистому калию:

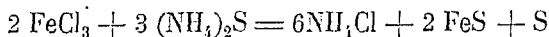


Это тело растворимо в воде с синим цветом, но нерастворимо в соляных растворах. Поэтому, чтобы выделить его из раствора, его «отсоливают», т.е. прибавляют к раствору много соли, лучше всего хлористого калия. Растворимая берлинская лазурь превращается при этом в нерастворимую и может быть отфильтрована.

9. Железосинеродистый калий $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ с солями окиси железа не дает осадка, а только — бурое окрашивание (отличие от солей закиси железа):

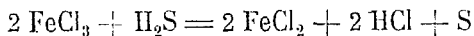


10. Сернистый аммоний дает черный осадок сернистого железа:



легко растворимого в кислотах, а также и в уксусной кислоте.

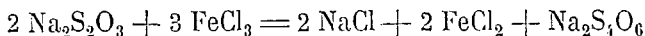
11. Сероводород восстанавливает соли окиси железа в соли закиси с выделением серы:



¹⁾ По *К. Н. Шопману*, *О. Неине* и *Ф. Шöchtelн*'у растворимая берлинская лазурь имеет следующую формулу: $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \begin{matrix} -\text{H} \\ -\text{H} \\ -\text{H} \\ -\text{FeOH} \end{matrix}$ Chem. Ztg. Rp. 1904г., стр. 366.

Кроме сероводорода, для восстановления солей окиси железа в соли закиси служат, как уже было упомянуто в введении (стр. 5): водород в момент выделения (цинк и какая-либо кислота), хлористое олово, сернистая кислота, водистый водород и т. п.

12. Серноватистоокислый натрий ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) окрашивает нейтральные соли окиси железа в фиолетово-красный цвет, но окраска быстро исчезает и в растворе тогда получается соль закиси железа и тетра-тиононатриевая соль:



Состав получающегося вначале фиолетово-красного тела неизвестен; быть может, образуется серноватистоокислая соль окиси железа.

Как мы видели, существует множество соединений железа, содержащих последнее в виде комплексного иона, так что открытие его посредством обыкновенных реактивов невозможно. Сюда относятся комплексные соединения органических окисосоединений, а также железисто- и железосинеродистые соединения.

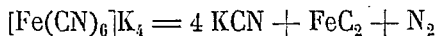
Для открытия в таких соединениях железа поступают различно, смотря по тому, находится ли железо в виде органического окисосоединения, железисто- или железосинеродистого соединения.

Железо в присутствии органических соединений осаждают сернистым аммонием в виде сернистого соединения или же разрушают путем прокаливания органические вещества, причем остаются металлическое железо и уголь. Обработав остаток, получившийся при прокаливании кислотами, переводят железо в раствор, который фильтрованием отделяют от угля.

Железо из железисто- или железосинеродистого соединения не может быть выделено даже сернистым аммонием; для открытия железа по обычным методам эти соединения должны быть предварительно совершенно разрушены, что производится: а) путем прокаливания, б) путем сплавления с поташом или содой или с) путем выпаривания с концентрированной серной кислотой.

а) Разрушение путем прокаливания.

Железистосинеродистые соединения распадаются на цианистый калий и углеродистое железо с выделением азота:



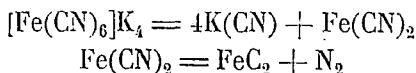
Железосинеродистые соединения также оставляют при прокаливании цианистый калий и углеродистое железо, но выделяют, кроме азота, еще дидиан:



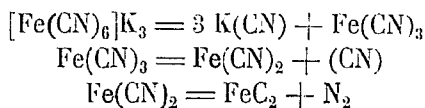
Остаток от прокаливания обрабатывают сначала водой; цианистый калий при этом переходит в раствор, а нерастворившееся углеродистое железо после фильтрования обрабатывают соляной кислотой. Углеродистое железо растворяется, образуя хлорное железо, с выделением углеводородов и углерода.

Вышеуказанное разложение можно себе представить следующим образом:

При накаливании железистосинеродистого калия последний распадается сначала на цианистый калий и железо; цианистое железо в свою очередь при дальнейшем накаливании распадается на азот и углеродистое железо:

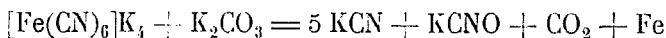


Железосинеродистый калий распадается на цианистый калий и циановое железо, весьма непрочное соединение, которое с отщеплением циана переходит в цианистое железо; последнее же при дальнейшем накаливании распадается на углеродистое железо и азот:



б) Разрушение путем сплавления с поташом.

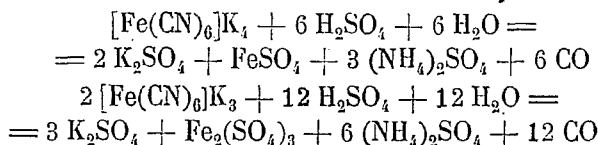
Испытуемое вещество накачивают с равным количеством поташа до спокойного плавления. При этом получается смесь цианистого и циановокислого калия, растворимых в воде, а также металлическое железо:



Поэтому смесь выщелачивают водой, а остающееся железо растворяют в соляной кислоте.

с) Разложение путем выпаривания с концентрированной серной кислотой.

Этим способом разлагаются не только соединения закиси и окиси железа, но все комплексные цианистые соединения. При этом металлы переходят в сернокислые соли, азот циана—в сернокислый аммоний, углерод же циана улетучивается в виде окиси углерода:



Выпаривание лучше всего производить в наклонно поставленном тигле, нагревая только крышку до исчезновения паров серной кислоты. Остаток, состоящий из безводных сернокислых солей щелочи и закиси или окиси железа, обрабатывают малым количеством концентрированной соляной кислоты, затем нагревают, прибавляя постепенно воду. Таким путем сульфаты легко переводятся в раствор; при помощи же одной только воды это удается с большим трудом.

Реакции сухим путем.

Шарик буры или фосфорной соли при слабом насыщении испытуемым веществом окрашивается в окислительном пламени в желтый цвет, при охлаждении становится бесцветным, а в восстановительном пламени приобретает бледно-зеленоватый цвет. При сильном насыщении шарика испытуемым веществом происходит в окислительном пламени бурое окрашивание, переходящее при охлаждении в желтое и в бутылочно-зеленое при нагревании в восстановительном пламени.

Все соединения железа, накаленные в смеси с водой на угле паяльной трубкой, оставляют серые пластинки металлического железа, большую частью невидимые глазом, но могущие быть отделенными от угля посредством магнита. Значительно точнее удается получение металлического железа посредством нагревания пробы, как это указано в введении (стр. 27), на обугленной палочке с содой.

Уран = U. Ат. вес. 239·4.

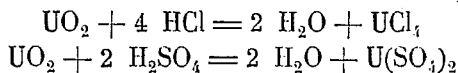
Уд. вес = 18·33. Т. пл. = 1500° С.

Местонахождение. Важнейшим местонахождением урана является урановая смоляная руда (U_3O_8), далее, его встречают в некоторых редких минералах, как уранит $[(UO_2)_2CuP_2O_8 + 8 H_2O]$, самарскит (ниобиевая соль железа, иттрия, церия и эрбия с изменчивыми количествами урана), либигит $[U(CO_3)_2, 2 CaCO_3 + 10 H_2O]$ и карнотит ¹⁾.

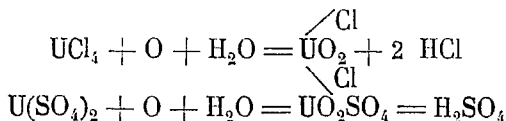
В 1789 г. Клапрот доказал присутствие в урановой смоляной руде нового металла, названного им ураном. Путем накаливания окисла с восстановителями он получал вещество бурого, медно-красного или промежуточного между ними цвета. Полученное тело он принял за металл, так как, в действительности, оно имело свойство металлов; оно растворялось в кислотах при доступе воздуха, образуя соли с желто-зеленой флуоресценцией.

Лишь в 1842 г. Пеллиго доказал, что красно-бурое тело не есть металл, а двуокись урана. Свободный металл в виде серого порошка был получен Пеллиго путем восстановления четыреххлористого урана натрием.

Двуокись урана (уранил) растворяется в отсутствии воздуха в крепких кислотах, образуя соли закиси урана:



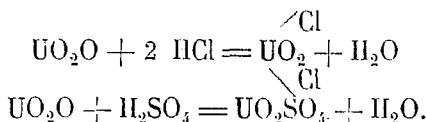
Соли закиси урана весьма непостоянны: они на воздухе быстро переходят в соли уранила:



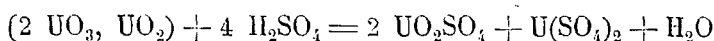
¹⁾ Сравни с ванадием.

Мы займемся теперь реакциями только солей уранила. Соединения закиси урана важны для количественного определения урана, поэтому мы более подробно о них поговорим позже.

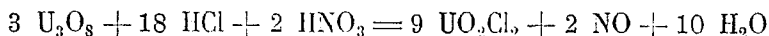
Кроме уранила (двуокиси урана UO_2) уран образует еще трехокись UO_3 , которая может быть рассматриваема, как окись уранила (UO_2O). Она растворяется в кислотах, образуя соли уранила:



При накаливании окислов урана на воздухе получают темно-зеленую закись—окись урана $U_3O_8(2 UO_3, UO_2)$, растворяющуюся без доступа воздуха в крепких кислотах, причем образуются соли закиси урана и соли уранила:



При растворении в царской водке получают только соли уранила:

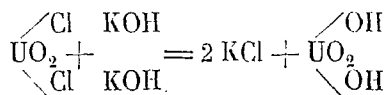


Все соединения уранила окрашены в желтый или желто-зеленый цвет; большинство их растворимо в воде; нерастворимы: окиси, сернистое соединение, фосфорнокислые соли и соли урановой кислоты. В минеральных кислотах растворяются все соединения уранила, за исключением железисто-сннеродистого уранила.

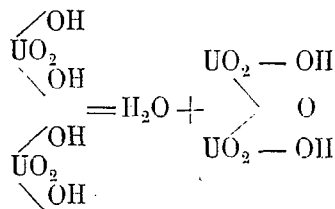
Реакции соединений уранила мокрым путем.

I. Едкое кали осаждает аморфный желтый урановокислый калий. Реакция протекает в трех стадиях:

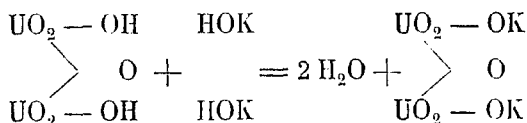
сначала образуется гидрат окиси уранила:



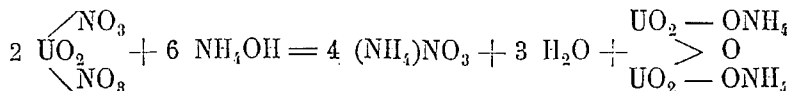
который тотчас отщепляет воду и переходит в урановую кислоту.



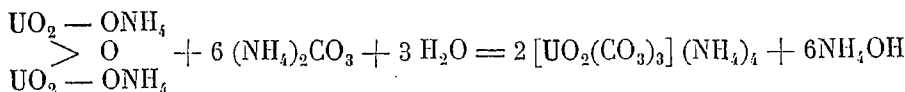
образующую при добавлении большого количества едкого кали ураново-калиевую соль:



2. Аммиак осаждает аморфный урановокислый аммоний желтого цвета:

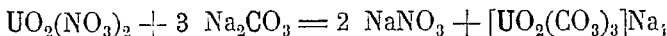


Урановокислые щелочи легко растворимы в углекислых щелочах, особенно легко в углекислом аммонии, с образованием комплексных солей:



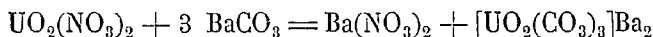
Поэтому аммиак в присутствии достаточного количества углекислой щелочи не осаждает урана¹⁾. Точно так же препятствуют осаждению урана винная, лимонная и т. п. кислоты, как и при осаждении железа, алюминия и хрома аммиаком и едкими щелочами.

3. Углекислый натрий в концентрированных растворах дает оранжево-желтое окрашивание от образующегося углекислого уранил-натрия:

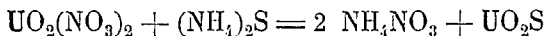


Углекислый уранил-натрий растворим в большом количестве воды, поэтому осадок не образуется в разбавленных растворах. Эта соль легче, чем в воде, растворяется в углекислых, особенно в двууглекислых щелочах. Едкий натр осаждает из этих растворов урановокислую соль, аммиак же не дает осадка.

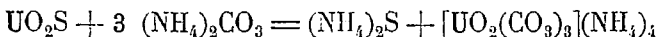
4. Углебариевая соль осаждает на холоду весь уран, вероятно, в виде углекислого барий-уранила:



5. Сернистый аммоний осаждает бурый сернистый уранил:

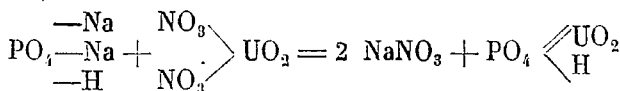


Сернистый уранил растворим в разбавленных кислотах и в углекислом аммонии:



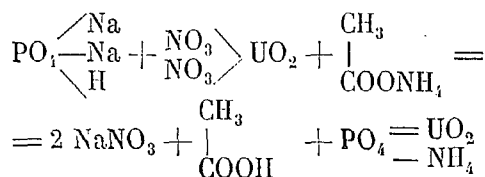
Поэтому сернистый аммоний не осаждает сернистого уранила из растворов ураниловых солей в присутствии углекислого аммония.

6. Фосфорнонатриевая соль осаждает желтовато-белую соль — фосфорнокислый уранил:



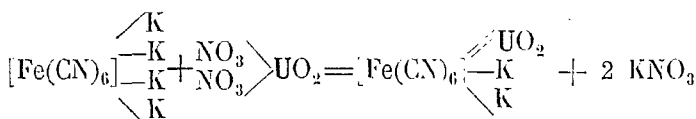
¹⁾ При долгом кипячении раствора какой-нибудь соли уранила в углекислом аммонии выделяется уран в виде желтого урановокислого аммония.

В присутствии уксуснокислого аммония осаждается фосфорно-уранил-аммониевая соль:

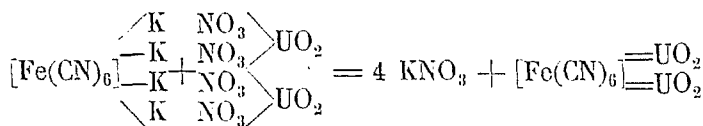


Оба осадка не растворимы в уксусной кислоте, но растворимы в минеральных кислотах.

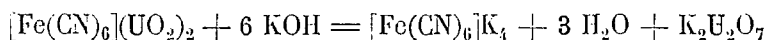
7. Железистосинеродистый калий $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ дает бурый осадок, а в очень разбавленных растворах буро-красное окрашивание:



или при действии двух молекул уранилвой соли:



Бурокрасный осадок становится желтым от действия едкого кали, причем образуется урановокислый калий:



(Отличие от железосинеродистой меди. См. медь).

Реакции сухим путем.

Шарик буры и фосфорной соли окрашивается в окислительном пламени в желтый цвет, в восстановительном — в зеленый цвет.

Титан = Ti. Ат. вес = 48·13.

Уд. вес = 4·87.

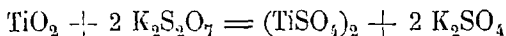
Местонахождение. В природе титан чаще всего встречается в виде двуокиси титана и именно: как рутил (квадратной с.), анатаз (квадратной с.) и брукит (ромбической с.). Далее, его находят в минералах: в перовските (TiO_3Ca), в титаните или сфене (CaSiTiO_6) и, наконец, в минерале ильмените (FeTiO_3), встречающемся во многих кристаллических горных породах.

Металлический титан по своему серому цвету сходен с железом; на воздухе он сгорает с сильным блеском, образуя белую окись титана. Известны следующие окислы титана:

Ti_2O_2 , Ti_2O_3 , TiO_2 , TiO_3 .

Окислы Ti_2O_2 и Ti_2O_3 образуют фиолетового цвета соли, легко переходящие при действии на них окислителей в производные TiO_2 .

Важнейшая окись это—двуокись титана, играющая роль то основания, то ангидрида кислоты. Встречающаяся в природе двуокись титана (рутил и т. д.) не растворяется ни в одной из кислот. Для ее растворения необходимо сплавление с пирросернокалиевой солью, причем двуокись титана превращается в серноокислый титан.

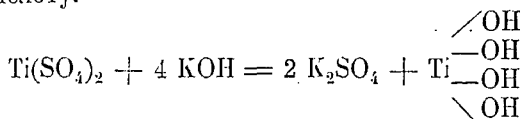


Сплав легко растворяется в холодной (но не в горячей) воде.

Реакции мокрым путем.

Для этих реакций пользуются раствором серноокислого титана или раствором гидрата окиси титана в соляной кислоте.

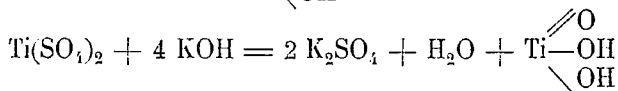
1. Едкое кали осаждает на холоду белую студенистую ортотитановую кислоту:



почти нерастворимую в избытке осадителя, легко растворимую в минеральных кислотах.

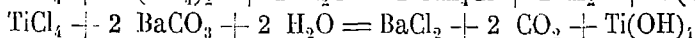
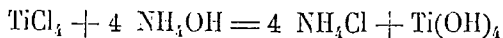
При нагревании же едкое кали осаждает весь титан в виде

метатитановой кислоты, $\text{Ti} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \text{—OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$

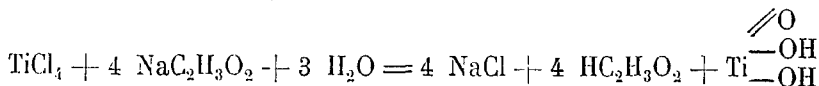


которая в разбавленных кислотах очень трудно растворима. При долгой обработке концентрированной соляной или серной кислотой она переходит постепенно в раствор. При накаливании обеих титановых кислот получается ангидрид TiO_2 , мало растворимый в концентрированной соляной кислоте, но легко растворимый в горячей концентрированной серной кислоте.

2. Аммиак, сернистый аммоний и углекислый барий осаждают на холоду, подобно едкому кали, ортотитановую кислоту, легко растворимую в кислотах, а при нагревании—трудно растворимую метатитановую кислоту:

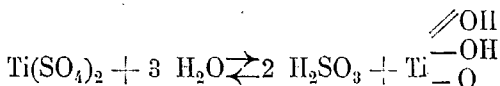


3. Уксуснокислые щелочи осаждают при температуре кипения сплоя весь титан в виде метатитановой кислоты:



При этом, во всяком случае, образуется сначала уксуснокислый титан, который подвергается полному гидролитическому расщеплению.

4. Вода. Не только уксуснокислый титан претерпевает под влиянием воды гидролитическое расщепление, но и все титановые соли. Этим свойством пользуются для отделения титана от алюминия, железа, хрома и т. п., для чего окиси этих металлов превращают в растворимое состояние путем сплавления с пироксернокислой солью; полученный сплав растворяют в холодной воде¹⁾ и нагревают до кипения. Весь титан при этом осаждается в виде зернистой, легко отфильтровывающейся метатитановой кислоты, все же остальные металлы остаются в растворе в виде сернокислых солей:



Так как эта реакция, как и все гидролитические реакции обратима, то благодаря этому мы имеем лучший способ выделения титана: необходимо по возможности уничтожить свободную кислоту и применять большие количества воды и высокую температуру.

Желая выделить по этому способу титановую кислоту из сернокислого раствора, приливают к последнему на холоду соды до образования неспечающей мути $\text{Ti}(\text{OH})_4$, прибавляют по каплям разбавленной серной кислоты до растворения мути, разбавляют все большим количеством воды (на 0.1 гр. TiO_2 необходимо 300—500 к. с. воды) и нагревают до кипения $\frac{1}{2}$ часа. Полученная таким образом зернистая метатитановая кислота легко отфильтровывается, при условии присутствия в растворе небольшого количества свободной кислоты. При промывании чистой водой получается всегда мутный фильтрат, поэтому к промывной воде необходимо всегда прибавлять немного разбавленной серной кислоты.

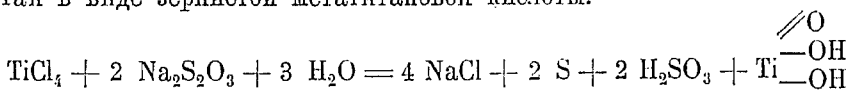
При выделении по только что описанному способу титановой кислоты, на дне сосуда наблюдаются разными цветами отливающие краски, что очень характерно для титановой кислоты.

Присутствие винной, лимонной кислот и других органических окиссоединений препятствует вышеупомянутым реакциям. В таких случаях органическое вещество необходимо разрушить или путем прокаливании, или путем окисления марганцовокислым калием (см. стр. 73 и 117), двуокись титана растворить в серной кислоте и затем произвести осаждение по одному какому-либо из указанных выше методов.

5. Железистосинеродистый калий в слабокислых растворах дает бурый осадок.

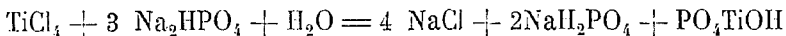
6. Таннин дает объемистый буроватый осадок, становящийся вскоре оранжевым.

7. Серноватистокислый натрий выделяет при нагревании весь титан в виде зернистой метатитановой кислоты:



8. Фосфорнонатриевая соль осаждает основной фосфорнокислый титан:

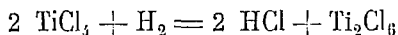
¹⁾ Сплав несравненно быстрее растворяется, если пропускать через жидкость струю воздуха, чтобы жидкость была в постоянном движении.



нерастворимый в уксусной, растворимый в минеральных кислотах.

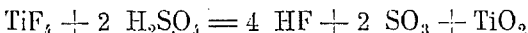
9. Перекись водорода окрашивает нейтральный или слабо-кислый раствор сернокислого титана в оранжево-красный цвет, в присутствии же малого количества титана—в светло-желтый цвет. Эта реакция окрашивания, зависящая от образования TiO_3 , очень чувствительна, и ею очень удобно пользоваться для открытия следов титана в минералах ¹⁾. Ванадиевая кислота относится к перекиси водорода точно так же, как двуокись титана.

10. Цинк или **олово** вызывает в кислом, лучше всего в солянокислом, растворе фиолетовую окраску, обуславливаемую образованием Ti_2Cl_6 :



Сероводородом или сернистой кислотой четырехвалентные соединения титана не восстанавливаются.

II. Фтористое соединение титана, будучи выпарено с серной кислотой и затем прокалено, сполна превращается в двуокись титана (отличие от кремневой кислоты):



Реакции сухим путем.

Титановые соединения не окрашивают шарика буры или фосфорной соли в окислительном пламени; после продолжительного нагревания в восстановительном пламени шарик, будучи еще горячим, окрашен в желтый цвет, а по охлаждении в фиолетовый. В присутствии небольших количеств олова фиолетовая окраска появляется быстрее. Прибавление железа дает шарик, окрашенные в бурый, красный и промежуточные цвета.

При сплавлении титановой кислоты с углекислым натрием получается метатитановонатриевая соль, нерастворимая в холодной воде, но легко растворяющаяся в кислотах. Эта соль разлагается горячей водой с отщеплением метатитановой кислоты, которая очень трудно растворима в разбавленных кислотах.

Марганец = Mn. Ат. вес = 55.09.

Уд. вес—около 8°С. Т. пл.—около 1900°С²⁾.

Местонахождение. Важнейшие марганцовые минералы суть:

Пирролюзит (бурый марганец) (MnO_2), ромбической с., полнанит (MnO_2)—двуокись марганца, кристаллизующаяся в квадратной с., изоморфна с оловянным камнем и рутилом.—Браунит (Mn_2O_3), ква-

дратной с. Манганит $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{OH}$, ромбической с., изоморфен с гэтцитом и диаспором.—Гаусманит (Mn_3O_4), квадратной с.—Марганцовый шпат (MnCO_3), гексагональной с., изоморфен с кальцитом и т. п.

Марганец есть постоянный спутник железа; мы его поэтому находим в различных количествах почти во всех железных рудах.

¹⁾ С помощью перекиси водорода можно открыть по *At. Lehrner's* еще $\frac{5}{1000}$ мгр. TiO_2 .

²⁾ По *Perüus's* *Y. Z. f. elektr. Ch.* 8, марганец плавится при 1245° С.

Отделение друг от друга железа, алюминия, хрома и урана.

Имеется раствор хлористых соединений. К раствору в фарфоровой чашке приливают едкий натр или кали до сильнощелочной реакции, нагревают до кипения, разбавляют горячей водой, продолжают кипячение 2—3 минуты и фильтруют горячим:

О С А Д О К

Р А С Т В О Р

Осадок содержит: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Четыре раза промывают горячей водой и затем растворяют в малом, по возможности, количестве соляной кислоты, прибавляют избыток углекислого аммония, нагревают до начала кипения и фильтруют.

О с а д о к.

Р а с т в о р.

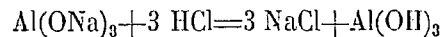
Осадок содержит теперь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Проба на железо: небольшую порцию осадка растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, разбавляют водой и прибавляют несколько капель железистосинеродистого калия; темносиний осадок берлинской лазури указывает на присутствие **железа**.

Проба на хром: вторую порцию осадка смешивают с небольшим количеством соды и селитры, вносят кашицу в платиновую спираль и сплавляют в верхней окислительной области несветящегося газового пламени. По охлаждении сплава последний раздавливают стеклянной палочкой на фарфоровой тарелке, растворяют в воде, подкисляют уксусной кислотой и прибавляют каплю азотнокислого серебра: красный осадок хромовокислого серебра указывает на присутствие **хрома**.

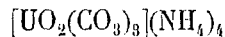
Раствор содержит $\text{Al}(\text{ONa})_3$

Прибавляют по каплям соляной кислоты, причем раствор, по прибавлении достаточного количества соляной кислоты, мутнеет, так как осаждается гидрат окиси алюминия.



Соляную кислоту продолжают приливать до растворения осадка. К полученному прозрачному раствору приливают аммиак, кипятят и затем отфильтровывают осажденный гидрат окиси алюминия (белый студенистый осадок). Небольшую порцию осадка нагревают, как указано на стр. 74, с азотнокислым кобальтом. Появление теңаровой сини указывает на присутствие **алюминия**.

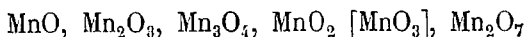
Раствор содержит:



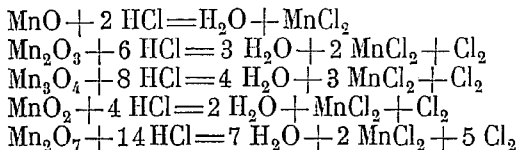
Подкисляют соляной кислотой и прибавляют железистосинеродистого калия; бурый осадок или окрашивание указывает на присутствие **урана**.

Он представляет собою металл серо-белого цвета, плавится он труднее, чем платина. На влажном воздухе марганец легко окисляется, и на него действуют разбавленные кислоты, не исключая даже уксусной кислоты.

Марганец образует следующие окислы:

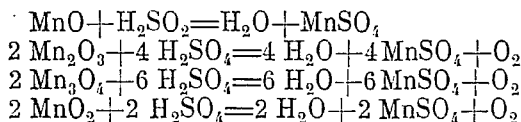


При растворении всех этих окислов, за исключением **MnO**, в соляной кислоте на холоду получается темно-зелено-бурый раствор, который при нагревании, выделяя хлор, обесцвечивается, особенно после разбавления водою. Раствор содержит соль закиси марганца:



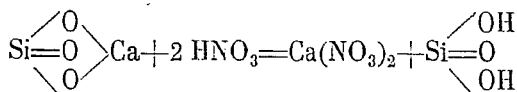
На холоду образуются весьма непрочные высшие хлористые соединения марганца, отщепляющие при слабом нагревании хлор и дающие соли закиси марганца ¹⁾.

В концентрированной серной кислоте при нагревании растворяются все окислы марганца, выделяя кислород и образуя сернокислую закись марганца. Исключение представляет MnO, растворяющаяся без выделения кислорода:



Весьма интересно отношение высших окислов MnO₂, Mn₂O₃ и Mn₃O₄ к кипящей разбавленной азотной или серной кислоте. На MnO₂ разбавленные кислоты совсем не действуют, Mn₂O₃ половину своего марганца отдает кислоте, другая же половина остается нерастворенной в виде бурого гидрата двуокиси марганца $\text{Mn} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$. Наконец, Mn₃O₄ отдает кислоте $\frac{2}{3}$ своего марганца, а оставшая треть выделяется также в виде бурого гидрата двуокиси марганца:

$\text{Mn} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ выделяется подобно тому, как выделяется кремневая кислота из силиката, при действии на последний сильной кислоты:



И в действительности гидрат двуокиси марганца в большинстве случаев играет роль кислоты; окислы Mn₂O₃ и Mn₃O₄

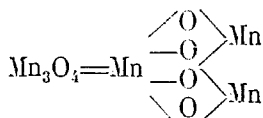
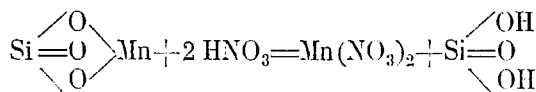
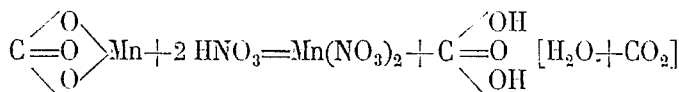
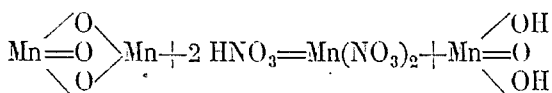
¹⁾ Neumann изолировал [MnCl₃](NH₄)₂. Monatshefte. 1894, стр. 492.

обладают свойствами солей закиси марганца этой кислоты и поэтому должны быть рассматриваемы, как манганиты или соли марганцоватистой кислоты ¹⁾.

Таким образом, Mn_2O_3 можно считать марганцоватистокислой солью закиси марганца: $Mn \begin{matrix} \diagup O \\ = O \\ \diagdown O \end{matrix} Mn$, которая по своему составу

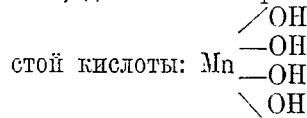
аналогична углекислой соли закиси марганца $C \begin{matrix} \diagup O \\ = O \\ \diagdown O \end{matrix} Mn$ и кремнекислой соли закиси марганца (пенвитит) $Si \begin{matrix} \diagup O \\ = O \\ \diagdown O \end{matrix} Mn + 2 H_2O$.

Такой взгляд уясняет нам также то обстоятельство, что Mn_2O_3 половину своего марганца отдает разбавленной азотной кислоте, выделяя марганцоватистую кислоту:

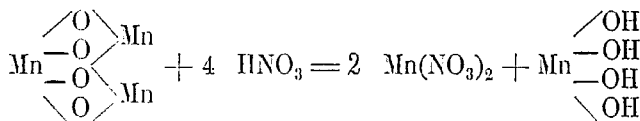


отдающий $\frac{2}{3}$ своего марганца азотной кис-

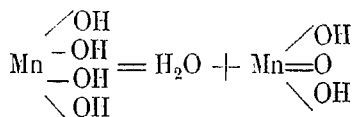
лоте, должен быть рассматриваем, как производное ортомарганцовати-



При действии на Mn_3O_4 азотной кислоты образуется сначала непрочная ортокислота, которая, отщепляя воду, переходит в метамарганцоватистую кислоту:



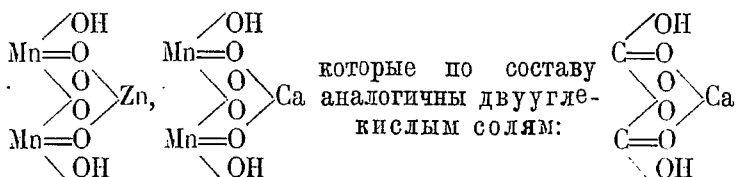
¹⁾ MnO_2 и Mn_2O_3 могут также играть роль основных ангидридов, так как они образуют с серной кислотой сульфаты, напр., $Mn(SO_4)_2$, $Mn_2(SO_4)_3$ (Ch. Zentralbl. 1905, стр. 1398). Обе соли разлагаются водой на марганцоватистую кислоту и марганцоватистокислую соль закиси марганца; точно также известны калиевые и аммониевые квасцы марганца.



MnO₂ находится в таком же отношении к H₂MnO₃, в каком CO₂ к H₂CO₃, SiO₂ к H₂SiO₃ и SnO₂ к H₂SnO₃; таким образом, MnO₂ обладает свойствами кислотного ангидрида; кроме того, она изоморфна с оловянным камнем (SnO₂): в виде полиангита (MnO₂) кристаллизуется как и оловянный камень, в квадратной системе.

Подобно SnO₂ и двуокись марганца играет роль то кислотного, то основного ангидрида; так, она образует, вероятно, MnCl₄. Именно, при действии холодной концентрированной соляной кислоты на MnO₂, последняя растворяется, образуя четыреххлористый марганец буро-зеленого цвета; MnCl₄ растворяется в эфире, окрашивая последний в зеленый цвет. Поэтому при взбалтывании солянокислого раствора с эфиром всплывающий наверх эфирный слой окрашивается в зеленый цвет.

Известны не только марганцоватистые соли закиси марганца, но и целый ряд других марганцоватистых солей. Некоторые из них играют весьма важную роль в аналитической химии, так, напр., двумарганцоватистокислые цинк и кальций:



Соли эти находят широкое применение при объемном определении марганца (см. том II).

Очень важны манганиты, главным образом, биманганит кальция для техники. Так, регенерация марганцовых остатков по способу Weldon'a (получение пла Вельдона) основана на образовании биманганита кальция.

Закись марганца MnO—единственный окисел марганца, обладающий всегда свойствами основного ангидрида. Путем растворения этого окисла в кислотах легко получают соли закиси марганца, в которых марганец является двухвалентным элементом. Приведенный на стр. 107 окисел MnO₃ (заключен в скобках) не был еще изолирован, но известны производные его, марганцовистокислые соли (манганаты R₂MnO₄). Mn₂O₇ есть ясно выраженный кислотный ангидрид, производными которого являются перманганаты (соли марганцовой кислоты) (RMnO₄).

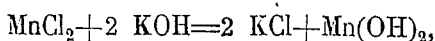
При изучении реакций на марганец мы займемся сначала рассмотрением реакций соединений закиси марганца, затем манганатов и, наконец, перманганатов.

А. Соединения закиси марганца.

Соли закиси марганца в кристаллическом состоянии, а также и в растворах окрашены в бледно-розовый цвет; в безводном состоянии все соли закиси марганца, за исключением сернистого соединения, большею частью белого цвета.

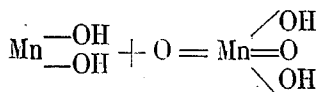
Реакции мокрым путем.

1. Едкое кали или натр осаждают белый гидрат закиси марганца:

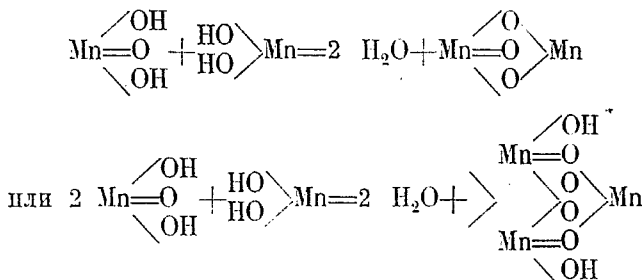


быстро буреющий на воздухе с образованием марганцоватистокислой закиси марганца.

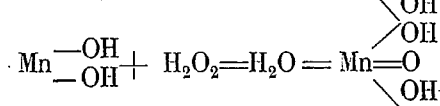
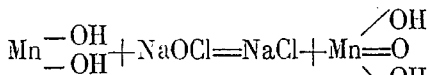
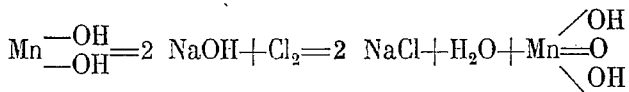
Сначала часть гидрата закиси марганца окисляется кислородом воздуха в марганцоватистую кислоту:



которая, приходя в соприкосновение с гидратом закиси марганца, тотчас образует соли, а именно манганиты



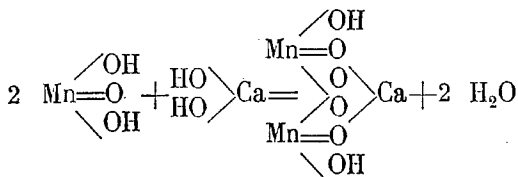
Это окисление протекает на воздухе лишь постепенно, напротив, при действии хлора, брома, хлорноватистых солей, перекиси водорода и т. п. окисление происходит моментально:



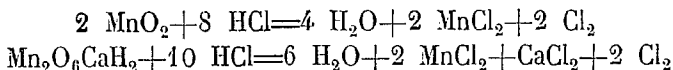
Образование манганитов, как уже было упомянуто на стр. 109, имеет важное техническое значение для получения Вельдонова или (регенерирование бурого марганца).

Остатки, получающиеся при приготовлении хлора из природной перекиси марганца (пирролюзита) и соляной кислоты, состоят главным образом из хлористого марганца. От прибавления к этим остаткам извести получается гидрат закиси марганца. Смесь последнего с известью подвергают действию воздуха, причем образуется марганцоватистая кислота, которая соединяется с известью, как с более сильным основа-

нием, образуя манганит кальция. Таким образом, весь марганец окисляется, наконец, в марганцоватистую кислоту:

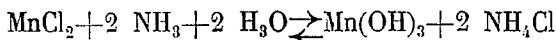


При обработке же соляной кислотой правильно полученного или получают то же самое количество хлора, что и из первоначально взятой перекиси марганца:



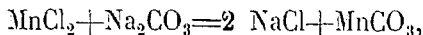
Конечно, в последнем случае необходимо несколько больше соляной кислоты, потому что часть ее служит для выделения марганцоватистой кислоты из ее соли с образованием хлористого кальция.

2. Аммиак осаждает марганец из нейтрального, свободного от аммонийных солей раствора, в виде белого гидрата (как и при солях магния и закиси железа). Осаждение неполное:

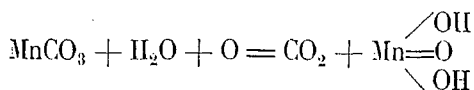


В присутствии достаточного количества хлористого аммония аммиак не дает никакого осадка. В этом случае марганец находится в растворе главным образом в виде хлористого марганца, но также в незначительном количестве в виде гидрата закиси марганца (соответственно растворимости последнего). При стоянии на воздухе растворенный гидрат закиси марганца переходит в трудно растворимую марганцоватистую кислоту (гидрат перекиси марганца), выделяющуюся в виде бурых хлопьев. В растворе вновь устанавливается равновесие и растворяется некоторое количество гидрата закиси марганца, вследствие этого снова выделяется некоторое количество марганцоватистой кислоты и т. д. до тех пор, пока весь марганец не выделится в этой форме,—какое обстоятельство должно быть принято во внимание при отделении марганца от солей окиси железа, алюминия и т. п. Если к раствору, содержащему хлорное железо и хлористый марганец, прибавить достаточное количество хлористого аммония и затем аммиака, то только железо выпадет в виде краснобурого гидрата окиси, марганец же останется в растворе. Но стоит раствор до фильтрования оставить на продолжительное время на воздухе, как марганец начнет постепенно выделяться в виде марганцоватистой кислоты и тогда, по отделении осадка, мы напрасно будем искать марганец в фильтрате. На основании этого выводится правило для отделения марганца от железа и т. п.: прибавляют к раствору достаточный избыток хлористого аммония, нагревают до кипения для удаления, насколько только возможно, воздуха из раствора и затем осторожно осаждают аммиаком так, чтобы ощущался только слабый запах его, после чего тотчас фильтруют. Это отделение—не количественно, но для целей качественного анализа вполне достаточное.

3. Углекислые щелочи осаждают белую углекислую закись марганца:



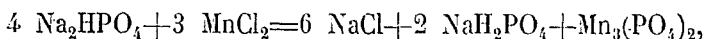
которая при долгом кипячении на воздухе частью переходит в гидрат перекиси марганца (марганцоватистая кислота):



4. Углекислый аммоний осаждает белую углекислую соль. Осаждение происходит и в присутствии аммонийных солей (отличие от магния).

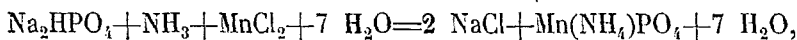
5. Углекислый барий не дает осадка на холоду, но дает его при нагревании.

6. Фосфорнонатриевая соль осаждает белую трехметаллическую фосфорную соль закиси марганца:



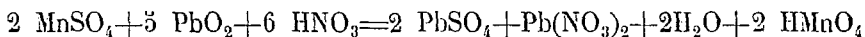
растворимую в минеральных и уксусной кислотах.

При прибавлении избытка аммиака к кипящему раствору этого осадка в кислоте выделяется, как и при магнии (стр. 53), фосфорно-аммониево-марганцовая соль в виде бледно-розовых чешуек:

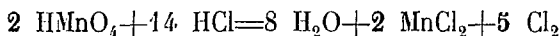


весьма трудно растворимых в воде.

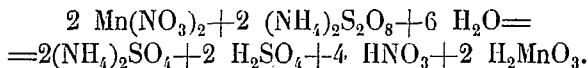
7. Перекись свинца и концентрированная азотная кислота (Реакция Volhard'a). Если к раствору, содержащему только следы марганца, прибавить перекиси свинца и концентрированной азотной кислоты, то, после кипячения и разбавления водой, отстоявшаяся от избытка перекиси свинца жидкость окрасится в заметный фиолетово-красный цвет, вследствие образования марганцовой кислоты:



Эта чрезвычайно чувствительная реакция дает отрицательные результаты в присутствии большого количества соляной кислоты или хлористых соединений, так как последние разрушают марганцовую кислоту:

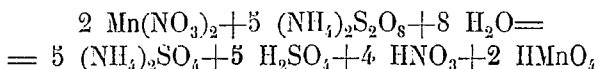


8. Надсернистый аммоний¹⁾. При нагревании слабо подкисленного серной или азотной кислотой раствора соли марганца с надсернистым аммонием, постепенно выделяется весь марганец в виде марганцоватистой кислоты:

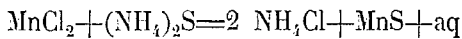


¹⁾ См. *M. Marshall. Z. f. anal. Ch.* 43 (1904), стр. 418 и 655.

Но если к раствору прибавить следы азотнокислого серебра, то при малых количествах марганца последний целиком окислится в марганцовую кислоту, и раствор окрасится в красный цвет:



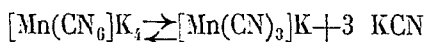
9. Сернистый аммоний выделяет из растворов марганца водный сернистый марганец телесного цвета:



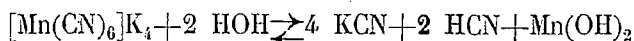
При кипячении с большим избытком сернистого аммония он превращается в более бедный по содержанию воды сернистый марганец, зеленого цвета, состава— $3 \text{MnS} + \text{H}_2\text{O}$.

10. Цианистый калий. От прибавления к раствору соли закиси марганца цианистого калия образуется буроватый осадок, растворимый в избытке осадителя. Полученный раствор также буроватого цвета. При стоянии или при нагревании из этого раствора выделяется объемистый зеленый осадок, состоящий из $[\text{Mn}(\text{CN})_3]\text{K}$, который от дальнейшего прибавления цианистого калия растворяется, образуя $[\text{Mn}(\text{CN})_6]\text{K}_4$. Полученная при этом жидкость желтого цвета.

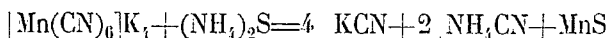
Эта соль очень непостоянна: она может существовать только в присутствии большого количества цианистого калия. В силу этого, при разбавлении желтого раствора водой, зеленая соль снова выделяется:



При нагревании же разбавленного раствора марганцовисто-синеродистого калия до кипения под влиянием воды происходит полное разложение его на цианистый калий, синильную кислоту и выделяющийся белый осадок гидрата закиси марганца:



Из марганцовисто-синеродистого калия марганец не осаждается сернистым аммонием в присутствии большого количества цианистого калия; разбавленный раствор, напротив, выделяет легко, именно при кипячении, марганец в виде сернистого соединения:



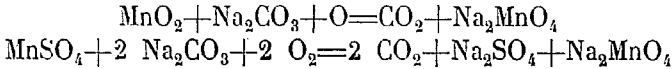
Эта реакция представляет собою удобное средство для отделения марганца от никкеля, так как никкеллестосинеродистый калий при кипячении разбавленного раствора с сернистым аммонием не выделяет сернистого никкеля.

Реакции сухим путем.

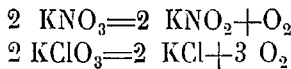
Шарик буры или фосфорной соли при слабом насыщении его испытуемым веществом окрашивается в окислительном пламени в фиолетовый аметистовый цвет, при сильном насыщении—почти в бурый цвет и в этом случае может быть принят за шарик никкеля. Нагретый

в восстановительном пламени, шарик марганца обесцвечивается, а никеля становится серым.

При сплавлении какого-либо соединения марганца с едкими или углекислыми щелочами на воздухе (на платиновой пластинке) или, что еще лучше, в присутствии кислород отдающих веществ, как азотно-кислый, хлорноватокислый калий и т. п., получается зеленый сплав, так как марганец окисляется в марганцовистую кислоту или, точнее говоря, в марганцовистокислую щелочь, как это видно из следующих уравнений:

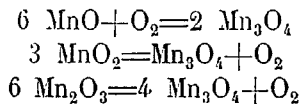


Кислород в данном случае получается из воздуха или из азотнокислой или хлорноватокислой соли:



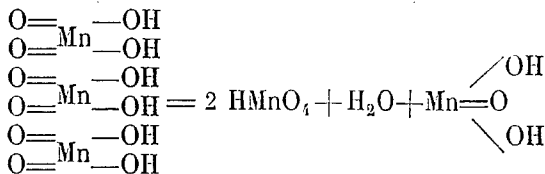
Эта реакция в высшей степени чувствительна: уже дробные части миллиграмма какого-либо марганцового соединения легко дают сплав зеленого цвета. Для проверки рекомендуется осторожно подкислить сплав серной или азотной кислотой, — получается фиолетовая окраска вследствие перехода марганцовистой кислоты в марганцовую. *Н. III.*

Все окислы марганца при прокаливании на воздухе переходят в Mn_3O_4 :

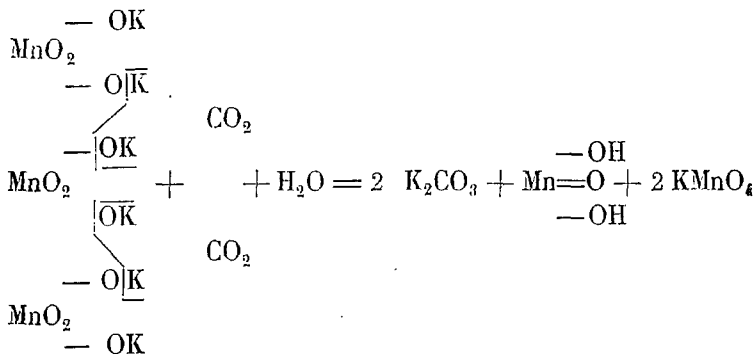


В. Марганцовистая и марганцовая кислоты.

Марганцовистая кислота в чистом, свободном состоянии еще не была получена. При попытке выделения ее в свободном состоянии из зеленого сплава марганцовистокислой щелочи посредством какой-либо кислоты получают всегда марганцовую кислоту и гидрат двуокиси марганца, так как одна часть непостоянной марганцовистой кислоты окисляет другую часть в марганцовую кислоту, окисляющая же часть восстанавливается в двуокись марганца (гидрат двуокиси марганца):



Это превращение совершается так легко, что уже при простом стоянии раствора марганцовистокислой соли на воздухе получается под влиянием угольной кислоты красно-фиолетовый перманганат:

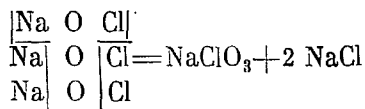


Преобразование это совершается, однако, значительно быстрее при прибавлении капли какой-либо более сильной кислоты ¹⁾.

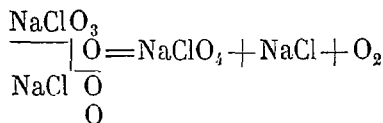
Марганцовая кислота HMnO₄, хотя и значительно постояннее марганцовой кислоты, тем не менее она известна только в водном растворе; ангидрид же ее, Mn₂O₇, изолирован. От прибавления к какой-либо соли марганцовой кислоты при охлаждении концентрированной серной кислоты выделяются красно-бурые маслянистые капли Mn₂O₇,

¹⁾ Только что указанное явление распада кислородного соединения на соединение более богатое и более бедное кислородом, явление, при котором одна часть соединения дает продукт высшей степени окисления на счет кислорода другой части, настолько часто наблюдается, что мы тут же приведем еще несколько типичных случаев.

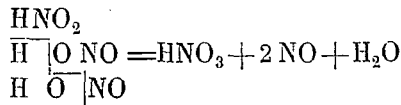
Хлорноватокислые соли при нагревании их водного раствора переходят в хлорноватокислые и хлористоводородные:



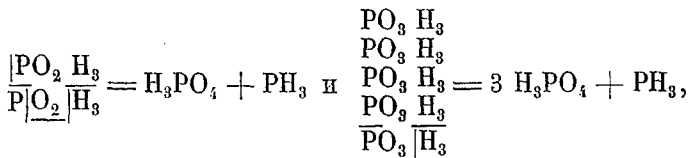
При плавлении полученной хлорноватокислой соли получают хлорнокислую и хлористую соли:



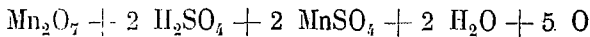
Азотистая кислота в водном растворе переходит в азотную кислоту и окись азота:



Фосфорноватистая и фосфористая кислоты при нагревании легко переходят в фосфорную кислоту и фосфористый водород:



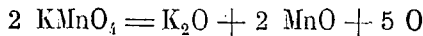
которые при нагревании (для этого достаточно уже теплота реакции) со взрывом воспламеняются:



Все соли марганцевой кислоты, перманганаты, растворяются в воде, окрашивая ее в красно-фиолетовый цвет. Все они—весьма энергичные окислители.

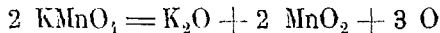
Смотря по тому, производится ли окисление в кислом или щелочном растворе, марганцовая кислота восстанавливается в MnO или MnO_2 .

Окисление в кислом растворе происходит по следующей схеме:



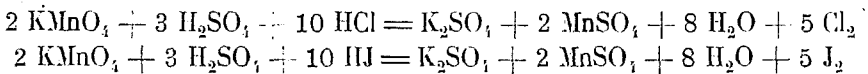
Для этого необходимо достаточное количество кислоты, чтобы растворить образующиеся окислы.

При окислении в щелочном растворе марганцовая кислота восстанавливается лишь до двуокиси марганца:

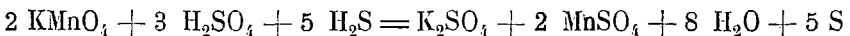


Примеры окисления в кислом растворе. В введении было указано на окисление солей закиси железа посредством марганцовокислого калия; упомянем здесь о некоторых других важных случаях окисления этой солью.

Почти все водородные соединения отрицательных элементов легко окисляются марганцовокислым калием; хлористый и бромистый водород при нагревании, иодистый водород—на холоду:



Сероводород окисляется на холоду, выделяя серу:

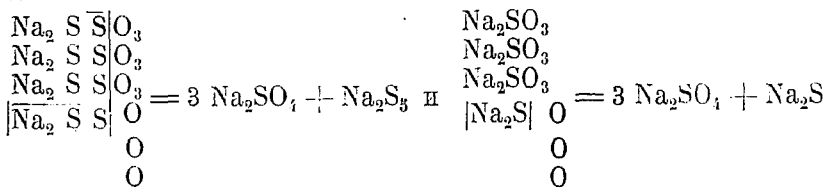


Водородные соединения фосфора, мышьяка и сурьмы окисляются в соответственные кислоты:



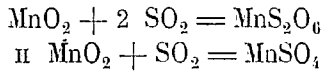
Сернистая кислота также обесцвечивает кислый раствор марганцовокислой соли, причем всегда образуется серная и дитионовая кислоты.

Точно так же серноватистокислые и сернистокислые щелочи при прокаливании без доступа воздуха переходят в сернокислую соль и сернистое соединение:

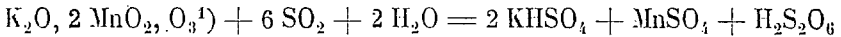


Сернистую кислоту никогда не удастся посредством этой реакции окислить вполне в серную кислоту. Отношение образовавшейся серной кислоты к дитионовой меняется с температурой и концентрацией раствора; поэтому сернистую кислоту нельзя определять количественно посредством марганцовой кислоты.

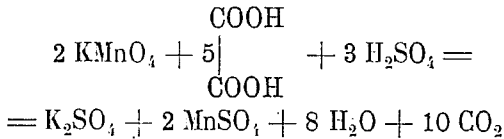
При действии сернистой кислоты на взвешенную в воде перекись марганца образуется дитионовокислый марганец на-ряду с серно-кислым:



На холоду образуется больше дитионовокислого, при нагревании — больше сернокислого. Так как при окислении сернистой кислоты марганцовокислым калием наступает момент, когда MnO_2 начинает действовать на SO_2 , то в силу этого должна также образоваться и дитионовая кислота. При определенной температуре и концентрации раствора реакция может протекать следующим образом:

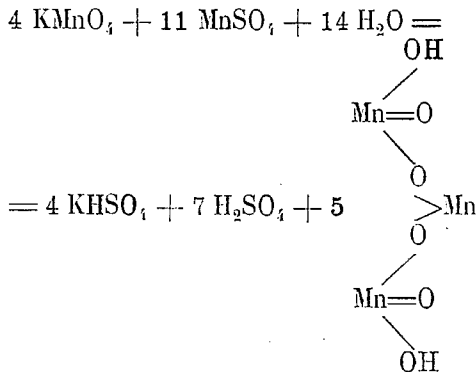


Щавелевая кислота при нагревании окисляется вполне в угольную кислоту:



Марганцовая кислота восстанавливается также винной кислотой.

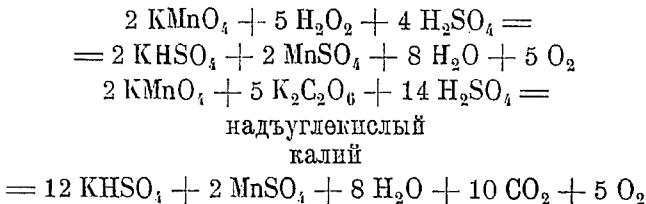
При всех вышеприведенных реакциях необходим большой избыток кислоты, в противном случае раствор мутнеет вследствие образования бурой марганцоватистоокислой соли закиси марганца:



Смотря по концентрации и температуре, могут образоваться и другие марганцоватистоокислые соли.

¹⁾ $2 \text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{O}, \text{MnO}_2, \text{O}_3$.

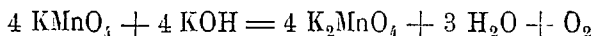
Перекись водорода или перекиси щелочей и щелочных земель, а также надугольная кислота обесцвечивают марганцовокислый калий, причем выделяется кислород и происходит восстановление как марганцовой кислоты, так и остальных тел:



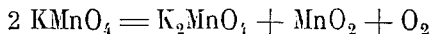
Аналогичная надугольной кислоте надсерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ не обесцвечивает раствор перманганата.

Окисление в щелочном растворе.

Многие органические вещества окисляются перманганатами с выделением перекиси марганца в продукты высшей степени окисления. Так, муравьиная кислота окисляется в угольную, этиловый алкоголь в альдегид и уксусную кислоту, целлюлоза (бумага) главным образом в щавелевую кислоту и т. д.; поэтому-то марганцовокислый калий нельзя фильтровать через бумагу. При кипячении концентрированного раствора марганцовокислого калия с концентрированным раствором едкого кали выделяется кислород и образуется марганцовистокислая соль; жидкость поэтому окрашивается в зеленый цвет:



При нагревании твердой марганцовокалиевой соли до 240°C также образуется марганцовистокислый калий с выделением кислорода и перекиси марганца:



Никкель—Ni. Ат. вес 58·7.

Уд. вес—8·9. Т. пл.— 1450°C .

Местонахождение. В самородном состоянии встречается только в метеоритах. Чаще всего никкель находится в соединении с серой, мышьяком и сурьмой в минералах, кристаллизующихся в правильной и гексагональной системах. Важнейшие из этих минералов суть следующие:

А. Правильной с. (тетраэдрические пентагонально-декаэдрические формы).

Хлоантит	Герсдорфит	Ульманит
или белый никкелевый колчедан	или никкелевый мышьяковый колчедан	или сурьямно-никкелевый блеск
NiAs₂	NiAsS	NiSbS

В. Гексагональной с. (гемиморфные, ромбоэдрические формы).

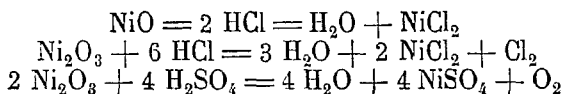
Никкелин или мышьяковистый никкель Ni_2As_2	Брейтгаунтит или сурьмянистый никкель Ni_2Sb_2	Миллерит или волосистый колчедан Ni_2S_2
--	---	--

Далее, никкель встречается в виде правильно кристаллизующейся окиси бунзенита (NiO), изоморфного с периклазом (MgO) и манганозитом (MnO); в виде гарниерита или нумейта ($SiO_4(NiMg)H + aq$), минерала, находящегося подле Нумей на Новой-Каледонии и служащего для приготовления никкеля, и, наконец, в виде аннабергита (никкелевые цветы) (AsO_4) $_2Ni_3$, $8 H_2O$, изоморфного с кобальтином. Металлический никкель обладает серебристо-белым цветом, трудно растворим в соляной и серной кислотах, но легко в азотной кислоте.

Никкель образует две степени окисления:

Закись никкеля NiO зеленого цвета	Окись никкеля Ni_2O_3 буро-черного цвета
--	---

Раствор этих обоих окислов в кислотах дает всегда одни и те же соли, которые содержат двухвалентный никкель:

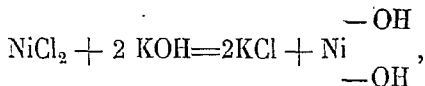


Закись никкеля обладает свойствами основного ангидрида, а окись никкеля—свойствами перекиси, следовательно, солей не образует.

Никкелевые соли в кристаллическом состоянии и в растворах окрашены в зеленый цвет, а в безводном состоянии большею частью желтого цвета. Большинство из них растворимы в воде; нерастворимы—сернистый, углекислый и фосфорнокислый никкель.

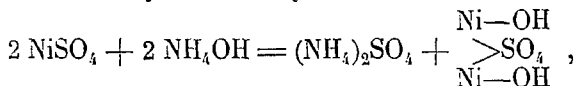
Реакции мокрым путем.

1. Едкое кали осаждает яблочно-зеленый гидрат закиси никкеля:

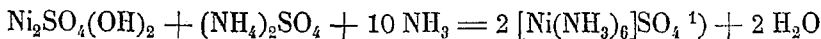


нерастворимый в избытке осадителя, легко растворимый в кислотах.

2. Аммиак осаждает из нейтральных растворов в отсутствии аммониевых солей зеленую основную соль



растворимую в избытке аммиака с образованием комплексной аммиачно-никкелевой соли. Раствор этот синего цвета:

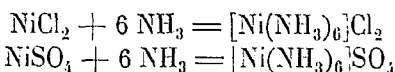


¹⁾ Аммиак, вода, пиридин и т. д. обладают тою же способностью образовывать комплексные ионы с металлами, как и циан.

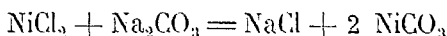
См. А. Werner. Zeitschr. für anorg. Ch. III и сл. А. Werner и Molatti. Zeitschr. für phys. Ch. XII, 35; XIV, 506; XXI, 225.

В присутствии достаточного количества аммониевой соли аммиак не дает никакого осадка так же, как и с солями магния, закиси железа и марганца; напротив, едкие кали и натр дают зеленый осадок $Ni(OH)_2$ (отлично от кобальта). (См. стр. 124.)

Безводные хлористая и сернокислые соли легко поглощают аммиак, образуя аммиачноникелевые соли:

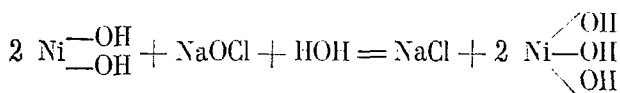


3. Углекислые калий и натрий осаждают яблочнозеленый углекислый никкель:

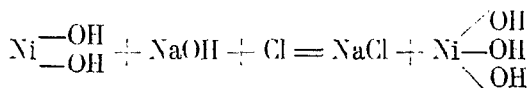


4. Углекислый аммоний относится точно так же, только образующийся осадок растворим в избытке осадителя, причем образуется двойная углекислая соль никкеля и аммония.

5. Хлорноватистокислый натрий осаждает в присутствии щелочей весь никкель в виде буро-черного гидрата окиси никкеля ($Ni(OH)_3$). Сначала от действия едкой щелочи получается гидрат закиси никкеля, который хлорноватистой солью окисляется дальше в гидрат окиси никкеля:

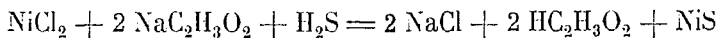


От прибавления хлора или брома к раствору никкеля, содержащему щелочь, образуется также черный гидрат окиси никкеля:

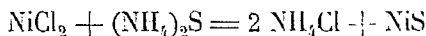


6. Углекислый барий на холоду не дает никакого осадка; однако, при продолжительном кипячении весь никкель осаждается в виде основной углекислой соли.

7. Сероводород не осаждает никкеля из растворов, содержащих минеральные кислоты или много уксусной кислоты, но из раствора, слабо подкисленного уксусной кислотой, в присутствии уксуснокислой щелочи, весь никкель осаждается в виде черного сернистого никкеля:



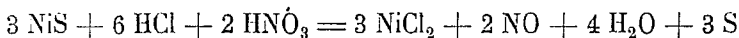
8. Сернистый аммоний из нейтрального раствора также осаждает черный сернистый никкель:



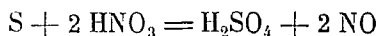
Сернистый никкель растворяется в незначительной степени в избытке осадителя; раствор бурого цвета; особенно легко происходит растворение в присутствии свободного аммиака и многосернистых соединений. Из этого бурого раствора сернистый никкель можно выделить посредством подкисления уксусной кислотой и кипячением. В при-

существовании большого количества аммонийной соли сернистый никкель не растворяется в бесцветном сернистом аммонии. Поэтому в тех случаях, когда из аммиачного раствора никкеля последний должен быть выделен в виде сернистого соединения, раствор насыщают сероводородом, прибавив предварительно хлористого аммония. Полученный таким образом сернистый никкель легко отфильтровывается, и фильтрат совершенно свободен от никкеля. Заметная растворимость сернистого никкеля в сернистом аммонии в присутствии аммиака, вероятно, обуславливается образованием комплексной сульфосоли никкеля ¹⁾.

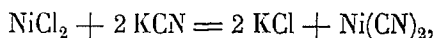
Сернистый никкель весьма трудно растворим в разбавленных минеральных кислотах, напротив, легко растворим в крепкой азотной кислоте и в царской водке с выделением серы:



Сера при этом выделяется большею частью в виде черной пленки. Это происходит от того, что сера вследствие теплоты реакции плавится, обволакивая небольшие количества черного сернистого никкеля и тем самым предохраняя последний от действия кислоты. При продолжительном действии царской водки весь сернистый никкель растворяется, и сера остается в виде желтых капелек, постепенно окисляющихся в серную кислоту и переходящих в раствор:



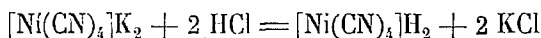
9. Цианистый калий дает светлозеленый осадок цианистого никкеля:



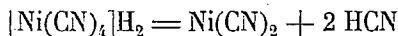
легко растворимого в избытке осадителя с образованием никкельсинеродистого калия:



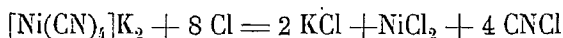
Эта соль легко разрушается разбавленными минеральными кислотами, выделяя синильную кислоту и осаждая цианистый никкель, который, в свою очередь, также растворяется в большем количестве кислоты:



Получающаяся сначала никкельсинеродистоводородная кислота, подобно угольной кислоте, очень непрочна и распадается далее согласно уравнению:



Никкельсинеродистый калий не разлагается сернистым аммонием (отличие от марганца и цинка), но легко разлагается хлором, бромом и хлорноватистыми солями:



¹⁾ При осторожном выпаривании бурого раствора сернистого никкеля в сернистом аммонии выделяется по *V. Antony* и *G. Magri* четырехсернистый никкель NiS_4 . Ch. Ztg. Rp. 1902, стр. 37.

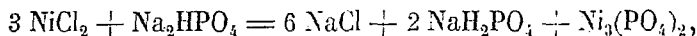
Поэтому, если прибавить к раствору никкельсинеродистого калия едкого натра и пропускать в раствор хлор, то образуется хлористый никкель; этот последний, реагируя с едким натром, превращается в гидрат закиси никкеля, который при дальнейшем действии хлора или брома переходит в черный объемистый гидрат окиси никкеля (см. стр. 120). Эта реакция чрезвычайно чувствительна и служит для открытия никкеля в присутствии кобальта, так как последний при тех же условиях не выделяется из комплексных синеродистых соединений.

Следует избегать слишком большого избытка цианистого калия, потому что от этого очень замедляется наступление выше-приведенной реакции. Реакция может только тогда наступить, когда раствор уже содержит хлористый никкель, что происходит лишь по разложении избытка цианистого калия; и только тогда начинает разлагаться никкельсинеродистый калий, т.-е., другими словами, образуется хлористый никкель, переходящий затем от действия едкого натра и хлора в черный гидрат окиси никкеля.

Поэтому следует придерживаться следующего правила: берут только одну каплю испытуемого никкелевого раствора, так что 2—3 капель раствора цианистого калия достаточно, чтобы получить прозрачный раствор; прилив к последнему 2—3 к. с. дунормального едкого натра, пропускают на холоду хлор. При таких условиях образование осадка $Ni(OH)_2$ последует через 1—2 минуты.

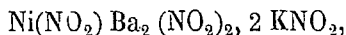
Бромная вода действует аналогично хлору, но предпочтение все-таки безусловно нужно отдать хлору.

10. Фосфорнокислый натрий осаждает яблочно-зеленый фосфорнокислый никкель:



легко растворимый в минеральных и уксусной кислотах.

11. Азотистонислый калий не дает никакого осадка в разбавленных растворах никкеля (отличие от кобальта). В очень концентрированных растворах образуется буроватокрасный осадок $Ni(NO_2)_2 \cdot 4KNO_2$. В присутствии щелочно-земельных солей осаждается желтая кристаллическая соль, напр.,



трудно растворимая в холодной воде, но легко растворимая с зеленой окраской в кипящей воде ¹⁾.

Реакции сухим путем.

Шарик буры или фосфорной соли окрашивается в окислительном пламени в бурый цвет, почти одинакового оттенка с цве-

¹⁾ Кроме описанных, необходимо указать следующую чрезвычайно чувствительную реакцию на никкель α -диметилглуксиям

$$\begin{array}{c} CH_3 - C = NOH \\ | \\ CH_3 - C = NOH \end{array}$$

дает с солями закиси никкеля в аммиачном растворе малиново-красный осадок или окрашивание. Реакция удается в присутствии 1 части никкеля на 400000 частей воды, а также в присутствии кобальта, который этой реакции не дает. Н. III.

том шарика, сильно насыщенного марганцом; в восстановительном пламени шарик становится серым, вследствие выделения металлического никкеля. Рассматривая шарик в лупу, легко заметить мелкие частицы металла, взвешенные в бесцветном стекле.

Никкелевые соли, накаленные с содой на угле, дают серые пластинки магнитного металла. Эта реакция лучше всего воспроизводится на обугленной с содой палочке. Поступают при этом так, как указано в введении на стр. 27. Полученный магнитный металл переносят на полоску фильтровальной бумаги, растворяют в азотной кислоте, прибавляют концентрированную соляную кислоты и осторожно высушивают, проводя бумажку над пламенем. В присутствии никкеля бумажка или окрашивается в зеленоватый цвет или совсем не окрашивается, в случае малых количеств никкеля; присутствие же кобальта вызывает появление синего окрашивания. После этого бумажку в месте нахождения никкеля смачивают раствором едкого кали или едкого натра и подвергают пробу действию бромных паров, образующихся при выбалтывании бромной воды в склянке с широким горлом.

В присутствии никкеля или кобальта образуется пятно черного трехвалентного гидрата окиси (стр. 120). Часто почернение не наступает тотчас; в таком случае пробу опять смачивают едким кали и снова подвергают действию брома. Пятно при этом обязательно появляется.

Кобальт = Co. Ат. вес = 59.0.

Уд. вес = 8.5. Т. пл. = 1500°C.

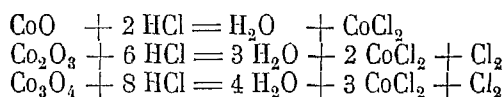
Местонахождение. Подобно никкелю, металлический кобальт находится только в метеоритных камнях. Он встречается главным образом в виде сернистого и мышьяковистого соединения и в виде соли сульфмышьяковистой и сульфосурьмянистой кислот, причем спутниками его почти всегда являются никкель и железо. Важнейшие кобальтовые руды суть: шпейсовый кобальт $[(CoNiFe)As_3]$, ромбической с., кобальтовый блеск $[(Co, Fe)(As, S)]$, правильной с., скуттерудит или тессеральный колчедан $(CoAs_3)$, правильной с., кобальтовый цвет $((AsO_4)_2Co_3, 8H_2O)$, моносимметрической с., изоморфный с вивианитом $((PO_4)_2Fe_3, 8H_2O)$ и анабергитом (никкелевые цветы) $(AsO_4)_2Ni_3, 8H_2O$.

Металлический кобальт, стально-серого цвета, растворяется в разбавленных минеральных кислотах значительно легче никкеля и, подобно последнему, обладает магнитными свойствами.

Кобальт, как и железо, образует три окисла:

CoO	Co_3O_4	Co_2O_3
Закись кобальта	Закись-окись кобальта	Окись кобальта

При растворении этих окислов в кислотах получаются всегда соли — производные закиси кобальта, содержащие двухвалентный кобальт:

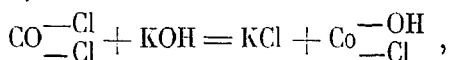


Простые соли окиси кобальта неизвестны; существуют, однако, комплексные соли, которые содержат трехвалентный кобальт, напр., азотистокислая соль окиси кобальта и калия, кобальтосинеродистый калий и многочисленные производные аммиачнокобальтовых соединений.

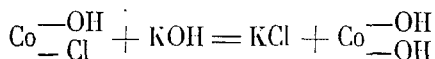
Соединения закиси кобальта, как в кристаллическом состоянии, так и в водном растворе, розового цвета, в безводном состоянии — синего, желтого или зеленого цвета; в водном растворе в присутствии концентрированной соляной кислоты соединения закиси кобальта окрашены в синий цвет. Условия растворимости для них те же, что и для солей марганца и никкеля.

Реакции мокрым путем.

1. **Едкий кали или натр** дают на холоду синий осадок основной соли:

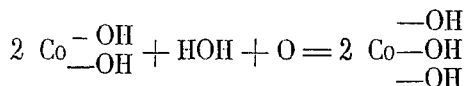


которая при нагревании подвергается дальнейшему разложению едким кали с выделением розово-красного гидрата закиси кобальта:



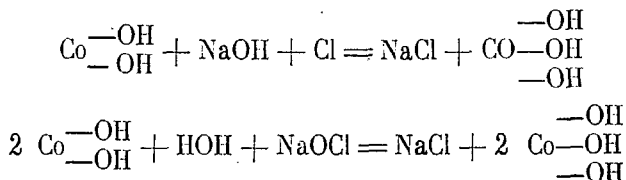
Часто при применении умеренно концентрированного раствора едкого кали на холоду образуется тотчас розово-красный осадок гидрата закиси, иногда же только по истечении нескольких часов. Быстрота реакции всецело зависит от концентрации щелочи.

Гидрат закиси кобальта на воздухе постепенно буреет, переходя в гидрат окиси:



В этом отношении кобальт сходен с железом и марганцем и отличается от никкеля, так как гидрат закиси последнего под влиянием кислорода воздуха не дает высшей степени окисления.

От прибавления к щелочному раствору кобальтовой соли хлора, брома, хлорноватистой соли, перекиси водорода и т. п. образуется тотчас, как и с солями никкеля и марганца, гидрат окиси кобальта:



Из аммиачных растворов кобальта вышеуказанные окислители не выделяют осадка, но только скрапивают раствор в красный цвет;

прибавление едкого кали не вызывает в этом случае образования осадка (отличие от никкеля).

Примечание. Со (ОН)₂ при известных условиях относится, как слабая кислота. При прибавлении к кобальтовому раствору чрезвычайно концентрированного раствора КОН или NaOH образующийся вначале осадок растворяется с сильным окрашиванием¹⁾, т.е. происходит совершенно то же самое, что и с медью. Прибавление к синему кобальтовому раствору селетовой соли вызывает или почти полное исчезновение синего окрашивания или появление слабо-розового окрашивания, в то время как раствор медной соли, обработанный точно таким же образом, окрашивается в более интенсивный синий цвет. Цианистый калий окрашивает синий кобальтовый раствор в желтый цвет, переходящий от соприкосновения с воздухом в интенсивно бурый; раствор же медной соли обесцвечивается цианистым калием.

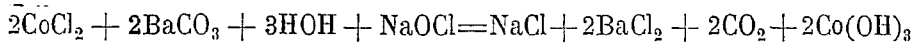
Прилив к концентрированному раствору едкого кали или натрия, к которому прибавлено немного глицерина, небольшое количество кобальтового раствора (или твердого углекислого кобальта), получают раствор синего цвета, интенсивность которого увеличивается с нагреванием, причем не образуется осадка. Этот синий раствор, поглощая на воздухе кислород, окрашивается постепенно, а от перекиси водорода тотчас в красивый зеленый цвет.

2. Аммиак осаждает из нейтрального раствора кобальтовой соли в отсутствии аммонийных солей синюю основную соль, растворимую в хлористом аммонии²⁾, т.е. относится точно так же, как к солям магния, марганца и никкеля (см. выше). Поэтому в присутствии достаточного количества хлористого аммония аммиак в растворе кобальтовой соли не образует осадка. Грязно-желтый аммиачный раствор кобальта на воздухе постепенно краснеет, так как образуются весьма прочные кобальто-аммиачные соединения (производные окиси кобальта и аммония).

3. Углекислые щелочи образуют красноватый осадок основной соли меняющегося состава.

4. Углекислый аммоний осаждает красноватую основную соль, растворимую в избытке его.

5. Углекислый барий без доступа воздуха на холоду не осаждает кобальта, но при доступе воздуха весь кобальт постепенно выпадает из раствора в виде гидрата окиси; это осаждение происходит быстрее от прибавления хлорноватистой соли или перекиси водорода:



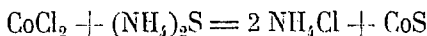
При нагревании раствора до кипения в отсутствии воздуха весь кобальт выделяется в виде основной соли.

6. Сероводород не дает никакого осадка с растворами кобальтовых солей в минеральных кислотах. Из нейтральных же растворов в присутствии искусственных щелочей сероводород выделяет весь кобальт в виде сернистого соединения.

¹⁾ Ed. Donath. Zeitschr. f. anal. Ch. 40, стр. 137 (1901).

²⁾ Из кислого раствора основная соль не осаждается аммиаком.

7. Сернистый аммоний осаждает черный сернистый кобальт:

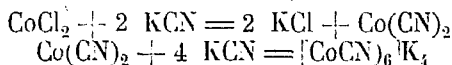


нерастворимый в сернистом аммонии, уксусной и очень разбавленной соляной кислотах, растворимый с выделением серы в концентрированной азотной кислоте и царской водке:



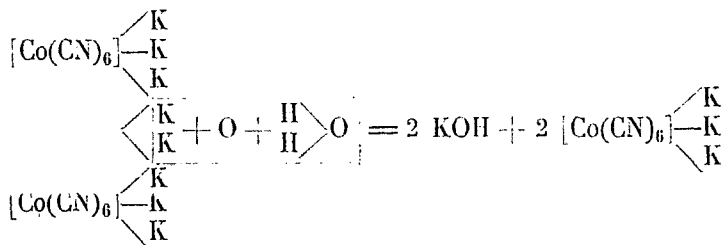
При более продолжительном действии концентрированной азотной кислоты вся сера переходит в раствор.

8. Цианистый калий осаждает из нейтрального раствора краснобурый осадок, растворимый на холоду в избытке осадителя, с образованием кобальтосинеродистого калия (раствор бурого цвета):

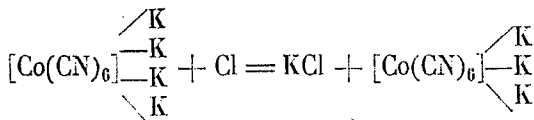


Но при нагревании в течение некоторого времени нейтрального бурого раствора последний становится светло-желтым и показывает сильно-щелочную реакцию; раствор теперь содержит кобальтосинеродистый калий, аналогичный по своему составу с железосинеродистым калием.

В образовании соли окиси кобальта принимает участие кислород воздуха:

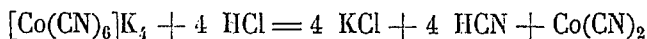


Это окисление совершается быстрее при помощи хлора, брома, хлорноватистокислых солей и т. п.



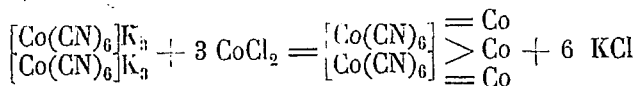
Избыток хлора, брома и т. д. не вызывает разложения соли окиси кобальта (отличие от никеля).

Кобальтосинеродистый калий существенно отличается от кобальтосинеродистого калия своим большим постоянством. Соляная кислота, прибавленная к бурому раствору кобальтосинеродистого калия, осаждает из последнего желтый синеродистый кобальт и выделяет синильную кислоту.



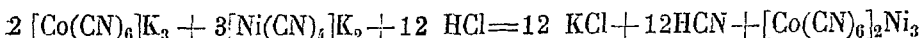
тогда как кобальтосинеродистый калий не разлагается соляной кислотой.

Кобальтосинеродистый калий образует с большинством тяжелых металлов характерно окрашенные, трудно растворимые или совсем нерастворимые соли. Так, с кобальтовыми солями получается соль закиси кобальта кобальтосинеродистоводородной кислоты, розовато-красного цвета:



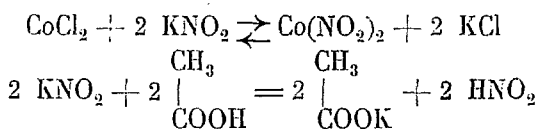
а с никкелевыми солями — зеленоватый кобальтосинеродистый никкель.

Поэтому раствор кобальтовой соли, содержащий еще никкель, после осаждения цианистым калием, растворения осадка в избытке последнего и кипячения, выделяет от прибавления соляной кислоты зеленоватый осадок кобальтосинеродистого никкеля:

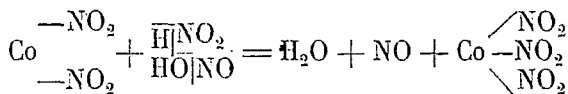


9. Азотистокислый калий в присутствии уксусной кислоты тотчас выделяет из концентрированных растворов кобальтовых солей желтый кристаллический осадок азотистокислой соли окиси кобальта и калия, называемой солью Фишера. В разбавленных растворах осадок образуется только после долгого стояния, быстрее при трении стеклянной палочкой о стенки сосуда.

В процессе этом отмечаются следующие стадии:



Свободная азотистая кислота окисляет азотистокислую соль закиси кобальта в азотистокислую соль окиси кобальта:

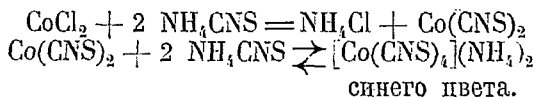


которая, реагируя с избытком азотистокислого калия, превращается в кобальтоазотистокислый калий:



Эта реакция представляет собою прекрасное средство для открытия малых количеств кобальта в никкелевых солях.

10. Роданистый аммоний (Реакция Фогеля) ¹⁾. Если прилить концентрированный раствор роданистого аммония к раствору кобальтовой соли, то появляется прекрасное синее окрашивание, обусловливаемое превращением кобальта в кобальтороданистый аммоний:



¹⁾ Ver. deutsch. chem. Ges. 12, 2314.

От прибавления воды исчезает синяя окраска и появляется красная, присущая кобальтовой соли. Но при взбалтывании раствора с амиловым алкоголем¹⁾ (или со смесью равных объемов амилового алкоголя и эфира), последний, всплывая наверх, окрашивается в синий цвет. Реакция эта настолько чувствительна, что синее окрашивание заметно даже при содержании в растворе $\frac{2}{100}$ *мгр.* кобальта. Синий раствор показывает, кроме того, характерный спектр поглощения²⁾. Никкелевые соли не вызывают окрашивания амилового алкоголя. Присутствие железа в виде окиси обуславливает образование красного роданового железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, которое также извлекается амиловым алкоголем, окрашивая последний в красный цвет, вследствие чего синее кобальтовое окрашивание становится неясным, а иногда даже совсем незаметным. Но если к раствору прибавить несколько капель разбавленного раствора соды и взболтать, то прежде всего разложится $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ с выделением гидрата окиси железа, и тогда обнаружится синее окрашивание соединения кобальта.

Открытие следов кобальта в никкелевых солях.

Для испытания какой-нибудь никкелевой соли на кобальт прибавляют к раствору довольно большого количества испытуемой соли концентрированный раствор роданистого аммония и затем взбалтывают с несколькими кубическими сантиметрами смеси амилового алкоголя и эфира. Если всплывающий на поверхность жидкости слой амилового алкоголя бесцветен, то это служит признаком отсутствия, как железа, так и кобальта; появление красного или красноватого слоя указывает на железо. В последнем случае прибавляют несколько капель раствора соды и снова взбалтывают: в присутствии кобальта слой амилового алкоголя окрасится в явственно-синий цвет.

Реакции сухим путем.

Шарик буры или фосфорной соли окрашивается в синий цвет, как в окислительном, так и в восстановительном пламени. При более продолжительном нагревании шарика в верхнем восстановительном пламени удастся, наконец, восстановить кобальт до металла, отчего шарик, как и при никкеле, приобретает серый цвет.

На обугленной с содой палочке кобальтовые соединения дают серый магнитный металл, который отделяют от угля при помощи намагниченного ножа, как это было описано в введении (стр. 27), растворяют на фильтровальной бумаге в соляной кислоте и сушат, причем бумага синее (отличие от никкеля). Прибавив затем едкого натра и подвергнув действию паров брома, получают черный гидрат окиси кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$.

¹⁾ *T. T. Morrell* первый указал, что соли кобальта с роданистым аммонием дают синее окрашивание, исчезающее от прибавления воды и снова появляющееся от прибавления алкоголя. *Zeitschr. anal. Chem.* 16, 251 и *Pharm. Centralhalle* 17, 394.

²⁾ *Wolf. Zeitschr. anal. Chem.* 18, 38.

Цинк = Zn. Ат. вес = 65·4.

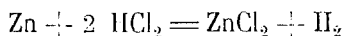
Уд. вес 6·9. Т. пл. = 419°C. Т. кип. = 930°C.

Соединения цинка, встречающиеся в природе.

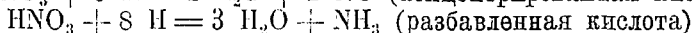
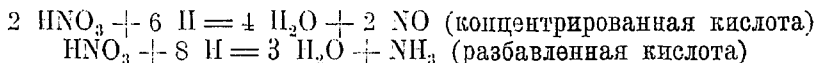
Цинковый шпат, называемый также галмеем ($ZnCO_3$), изоморфный с кальцитом ($CaCO_3$) и т. п.; цинковая обманка (ZnS), правильной с., со спайностью по $с \perp O$; кремнистая цинковая руда ($Zn_2SiO_4 + H_2O$), ромбической с., гемиморфна, называемая также гемиморфитом; красная цинковая окись (ZnO), гексагональной с., и франклинит $[(FeO_2)_2(Fe, Mn, Zn)]$ правильной с.

Металлический цинк синева-белого цвета. При низкой температуре и приблизительно около 200°C он настолько хрупок, что его можно расгнать в порошок; при 110—150°C он ковек, может вытягиваться в проволоку и подвергаться прокатке.

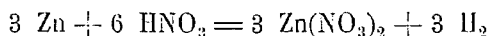
Цинк растворяется легко во всех кислотах; при растворении в соляной, серной и уксусной кислотах выделяется водород:



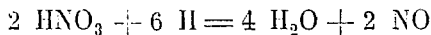
Азотная кислота растворяет цинк с образованием азотнокислой соли, причем водород не выделяется, а идет на восстановление избытка азотной кислоты. Продукты восстановления, в зависимости от концентрации употребленной кислоты, различны; концентрированная азотная кислота восстанавливается в окись азота (NO), разбавленная — в аммиак:



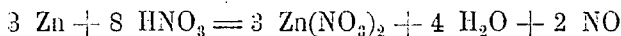
Растворение цинка в концентрированной азотной кислоте мы можем себе представить следующим образом. Сначала образуется нитрат с выделением водорода:



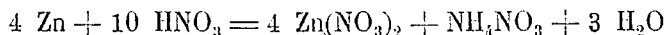
последний в момент выделения восстанавливает азотную кислоту в окись азота:



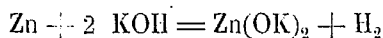
и весь процесс выразится уравнением:



Аналогичная же реакция происходит и при растворении цинка в разбавленной азотной кислоте:

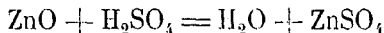


Подобно алюминию, цинк также растворяется в едком калии и натре с выделением водорода и образованием солей, цингатов:



Цинк образует только один оксид, а именно ZnO . Окись цинка представляют собою белый неплавкий порошок, окрашивающийся при нагревании в желтый цвет и при охлаждении делающийся опять белым.

Оксид цинка легко растворяется в кислотах, образуя цинковые соли.

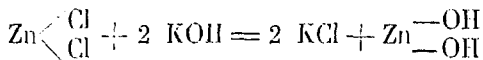


Известен только один ряд цинковых солей, в которых цинк всегда фигурирует как двухвалентный элемент.

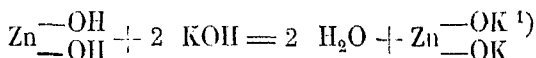
Большинство цинковых солей белого цвета. В воде растворяются хлористый, азотнокислый, сернокислый и уксуснокислый цинк; остальные в воде нерастворимы, но легко растворимы в минеральных кислотах.

Реакции мокрым путем.

1. Едкий кали и натр осаждают белый студенистый гидрат окиси цинка:

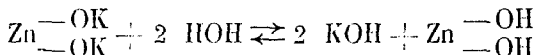


легко растворимый в избытке осадителя с образованием цинкатов:



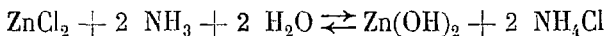
Поэтому гидрат окиси цинка функционирует, как и гидрат окиси алюминия, не только как основание, но и как слабая кислота.

При кипячении разбавленного раствора цинката происходит гидролиз, причем выделяется гидрат окиси цинка:

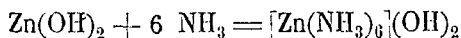


В присутствии большого количества едкого кали или натра в растворе гидрат окиси цинка не выделяется.

2. Аммиак в отсутствии аммонийных солей осаждают из нейтральных растворов гидрат окиси цинка, легко растворимый в аммонийных солях, т. е. происходит то же самое, что и при осаждении гидратов окиси магния, никкеля, кобальта, марганца и железа:



Гидрат окиси цинка растворяется, кроме того, в аммиаке, образуя также комплексный гидрат окиси цинк-аммония:



В присутствии аммонийных солей образуются соответственные соли:



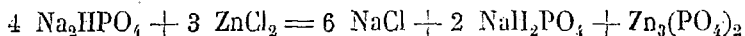
3. Углекислые щелочи осаждают белую основную углекислую соль изменчивого состава, как и при солях магния (стр. 53).

4. Углекислый аммоний дает такой же осадок, но только растворимый в избытке осадителя. Аммонийные соли препятствуют образованию осадка.

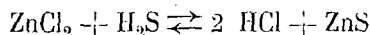
¹⁾ По А. Hantzsch'y (Z. f. anorg. Ch. XXX 1902, стр. 289) цинк в щелочном растворе находится не в виде цинката, но, вероятно, в виде гидрата окиси цинка в гидрозольной форме.

5. Углекислый барий на холоду не осаждает цинка, при кипячении же весь цинк выпадает в виде основной углекислой соли.

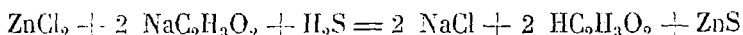
6. Фосфорнокислый натрий осаждает студенистую среднюю фосфорнокислую соль цинка, быстро становящуюся кристаллической, растворимую в кислотах и аммиаке:



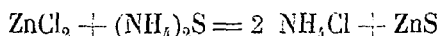
7. Сероводород вызывает в нейтральных растворах цинковых солей минеральных кислот неполное осаждение сернистого цинка ¹⁾:



Сернистый цинк растворим в минеральных кислотах, поэтому вышеприведенная реакция обратима. Чем разбавленнее раствор, тем полнее осаждение, хотя до конца оно никогда не доходит. В уксусной кислоте сернистый цинк нерастворим, поэтому стоит только к раствору минеральной соли цинка прибавить уксуснокислой щелочи и пропустить сероводород, чтобы весь цинк был осажден в виде сернистого соединения:



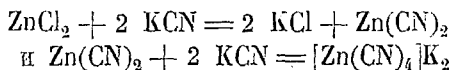
8. Сернистый аммоний осаждает из нейтральных или щелочных цинковых растворов весь цинк в виде аморфного сернистого цинка:



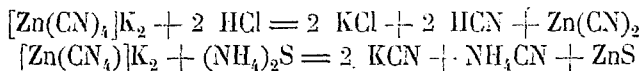
Сернистый цинк плохо отфильтровывается, он легко проходит через фильтр, особенно при промывании. Это явление присуще почти всем сернистым металлам и многим другим аморфным веществам, как, напр., глинозем, титановая, вольфрамовая кислоты и т. д. Они существуют в растворимой форме (гидрозоли) и в нерастворимой (гидрогель). Гидрозоли можно различными путями превратить в гидрогель: посредством осаждения концентрированными растворами солей, кипячением, прибавлением кислот.

Поэтому, когда хотят сернистый цинк отфильтровать, осаждение следует производить при нагревании в присутствии большого количества соли ²⁾, лучше всего аммонийной соли, а промывать следует раствором хлористого аммония, к которому прибавлено немного уксусной кислоты.

9. Цианистый калий дает белый осадок цианистого цинка, растворимый в избытке осадителя:



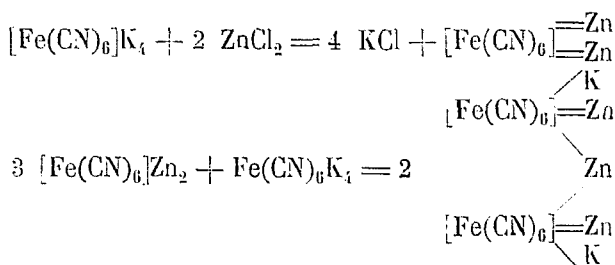
Цинкосинеродистый калий легко разлагается кислотами и сернистыми щелочами:



¹⁾ См. *L. Brunner*. Theorie der H_2S -Fällung der Metalle, Bull. de l'academie des sciences de Cracovie. Juli 1906, стр. 603.

²⁾ Само собою разумеется, что применение в данном случае кислот недопустимо, так как сернистый цинк в них растворим.

10. Железистосинеродистый калий осаждает белый железистосинеродистый цинк: $Zn_2[Fe(CN)_6]$, который соединяется с избытком осадителя в нерастворимый железистосинеродистый цинк-калий:



Образование последнего тела играет важную роль при объемном определении цинка по методу Galetti.

Реакции сухим путем.

При накаливании с содой на угле посредством паяльной трубки не получается металлического зерна вследствие большой летучести цинка; при этом образуется лишь окисный налет, желтый при нагревании и белый при охлаждении.

Окись цинка или соединения его, переходящие в окись при прокаливании, дают при прокаливании, после предварительного смачивания их азотнокислым кобальтом, зеленую неплавкую массу, так называемую зелень Rinnmann'a. Эту реакцию производят так же, как при испытании на алюминий (стр. 74).

Отделение металлов III группы от щелочей и щелочных земель.

Отделение металлов группы сернистого аммония от групп щелочных и щелочно-земельных металлов производится посредством осаждения сернистым аммонием в присутствии нашатыря ¹⁾. Но если исследуемый раствор содержит фосфорную, щавелевую или много борной кислоты, то вместе с членами группы сернистого аммония осаждаются аммиаком или сернистым аммонием также и кальций, стронций, барий и магний в виде фосфорнокислых, щавелевокислых или борнокислых солей. Этот случай будет подробнее разобран в главе «Ход анализа».

Отделение металлов III группы производится согласно таблицам II, III, IV, стр. 134 и след.

II группа или группа сернистого водорода.

Ртуть, свинец, медь, висмут, кадмий, мышьяк, сурьма, олово [золото, платина, селен, теллур, ванадий, вольфрам, молибден, таллий].

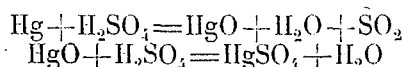
¹⁾ Кроме этого метода отделения иногда с успехом применяется другой метод, основанный на осаждении гидратов окисей в присутствии перекиси водорода. При том железо окисляется в окись, а марганец в двуокись, хром окисляется в хромовокислую соль. Подробное описание метода дано в руководстве Кивенгаеля (Москва. 1910 год, 251 стр. и след.).

Ртуть = Hg. Ат. вес = 200.0.

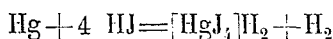
Уд. вес = 13.595. Т. пл. = - 39.4°С. Т. кип. = 357° С.

Местонахождение. Ртуть в природе встречается главным образом в виде ромбоэдрически кристаллизующейся киновари **HgS**, причем все залежи киновари обязаны своим происхождением восходящим источникам. По С. Ф. Веcker'у¹⁾ киноварь выделяется из растворенной сульфосоли. Ее находят в какипи горячих источников в Исландии и в расщелинах области сольфатар в Калифорнии. Богатейшие месторождения киновари это — Нью-Альмаденские рудники в Калифорнии, где киноварь залегает в серпентинах, Альмаденские — в Испании, рудники Идрии в Крайне и у Ландсберга близ Мошеля в Рейнском Пфальце. Почти всюду на-ряду с киноварью находят в малых количествах и самородную ртуть. Далее, ртуть встречается, как существенная составная часть некоторых блеклых руд.

Металлическая ртуть — единственный жидкий металл при обыкновенной температуре: она затвердевает при - 30.4° С и кипит при 357°С, следовательно, несколько выше температуры кипения серной кислоты (338°С). Ртуть не растворяется в соляной и разбавленной серной кислоте, но растворяется в концентрированной серной кислоте с выделением сернистого ангидрида и образованием серноокислой соли закиси или окиси ртути, смотря по тому, находится ли в избытке металл или кислота. Образование серноокислой окиси ртути происходит согласно уравнениям:

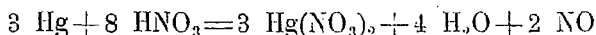


Бромистоводородная кислота едва действует на ртуть; подистоводородная легко растворяет ее с выделением водорода:

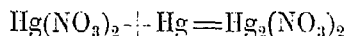


Лучшим растворителем для ртути является азотная кислота.

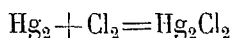
При растворении металла в горячей азотной кислоте получается азотно-кислая соль окиси ртути:



Но если азотная кислота действует на холоду на избыток ртути, то образуется азотнокислая соль закиси ртути.



Хлор действует на ртуть, образуя каломель (хлористую ртуть):



Ртуть дает два окисла:

1. желтую и красную окись ртути HgO и
2. черную закись ртути Hg_2O .

Оба окисла суть основные ангидриды, дающие два ряда солей:

¹⁾ Geology of the Quicksilver Deposits of the Pacific slope. Washington. 1888.

К раствору, содержащему хлористый аммоний, прибавляют аммиак до щелочной реакции, пропускают сероводород до насыщения, фильтруют и трижды промывают водой с примесью нескольких капель сернистого аммония. Полученные сернистые соединения переносят в фарфоровую чашку, обливают холодной двунормальной соляной кислотой, перемешивают стеклянной палочкой до исчезновения сероводородного запаха и затем фильтруют.

Остаток (CoS, NiS).

Остаток пробуют на кобальт, нагревая небольшую порцию в шарике буры.

Синее стекло указывает на присутствие кобальта.

Для пробы на никкель растворяют небольшую порцию сернист. соеди. в нескольких каплях царской водки, выпаривают досуха, растворяют в малом количестве воды, приливают по каплям цинк-истого калия до полного растворения образовавшегося осадка, прибавляют 2—3 к. с. едкого натра и пропускают хлор на холоду (стр. 122). В присутствии никкеля образуется через несколько минут черный осадок $Ni(OH)_2$.

NB. Если при испытании на кобальт шарик окрасится в бурый цвет, то этим доказывается присутствие никкеля; дальнейшее испытание на последний излишне. Но одновременно еще могут быть небольшие количества кобальта. Для констатирования последних растворяют несколько большую порцию осадка в царской водке, выпаривают досуха, растворяют в возможно малом количестве воды, прибавляют концентрированного раствора азотистокислого калия, подкисляют уксусной кислотой и ждут 12 часов. Желтый кристаллический осадок $[Co(NO_2)_6] K_2$ указывает на присутствие кобальта (стр. 127). Еще лучше небольшие количества кобальта определять по реакции Фогеля (стр. 127). Для этого к водному раствору остатка от выпаривания приливают концентр. раствор роданистого аммония и выбалтывают с несколькими куб. см. смеси равных частей амидового спирта и эфира. Присутствие кобальта обнаруживается по синему окрашиванию всплывающего на поверхность слоя эфира-амидового спиртового раствора.

Раствор ($MnCl_2$, $ZnCl_2$ и следы $NiCl_2$).

Раствор кипятят до исчезновения сероводородного запаха, осаждают крепким раствором едкого кали и фильтруют:
Осадок $[Mn(OH)_2$ со следами $Ni(OH)_2]$ Раствор $[Zn(OH)_2]$

а) Растворяют в малом количестве соляной кислоты, выпаривают досуха, растворяют в малом количестве воды, приливают несколько капель цианового калия, разбавляют сильно водою, прибавляют $(NH_4)_2S$ и кипятят:

Телесного цвета осадок MnS указывает на присутствие марганца.

б) Небольшую порцию осадка растворяют в концентр. азотной кислоте, прибавляют щепотку перекиси свинца (сколько можно захватить на кончик ножа), кипятят и разбавляют малым количеством воды:

В присутствии марганца находящийся над осадком раствор окрашивается в красный цвет.

Сплавляют небольшую порцию осадка с содой и селитрой на платиновой пластинке.

В присутствии марганца получается зеленый сплав.

При растворении зеленого сплава в малом количестве воды и подкислении несколькими каплями уксусной кислоты зеленый цвет раствора превращается в красный.

Подкислив уксусной кислотой, пропускают сероводород:

Белый осадок ZnS указывает на присутствие цинка.

Осадок отфильтровывают, промывают, небольшую порцию его переносят на фильтровальную бумагу, вложенную в платиновую спираль, обрабатывают азотной кислотой, высушивают, смачивают разбавленным раствором азотнокислого кобальта и прокалывают.

В присутствии цинка получается зеленая неплавкая масса (Ринманова зелень).

(Применяется в присутствии большого количества кобальта).

К нейтральному раствору хлористых соединений, содержащему хлористый аммоний, при температуре кипения по каплям прибавляют бесцветный сернистый аммоний до полного осаждения. Отфильтровывают образующийся осадок, состоящий из FeS , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, UO_2S , MnS , NiS и ZnS , обрабатывают в фарфоровой чашке двуноормальной холодной соляной кислотой, перемешивают до исчезновения сероводородного запаха и фильтруют.

А. Остаток $[\text{CoS}, \text{NiS}]$.В. Раствор $[\text{FeCl}_2, \text{UO}_2\text{Cl}_2, \text{AlCl}_3, \text{CrCl}_3, \text{MnCl}_2$ (Следы NiCl_2), ZnCl_2].

Исследуется по таблице II.

Выпаривают до небольшого объема, окисляют 1—2 к. с. конц. азотной кислоты, прибавляют едкого натра до сильно-щелочной реакции, кипятят и фильтруют.

С. Остаток $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2]$.D. Раствор $[\text{Al}(\text{ONa})_3, \text{Zn}(\text{ONa})_2]$.

Растворяют в возможно малом количестве конц. соляной кислоты, разбавляют малым количеством горячей воды, кипятят несколько минут, приливают хлористого аммония, осаждают при кипячении NH_3 , прибавляя весьма малый избыток его и затем, по возможности, быстро фильтруют.

E. Осадок $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7]$.F. Раствор $[\text{MnCl}_2$ и следы $\text{NiCl}_2]$.

Подкисляют соляной кислотой и, прибавив избыток аммиака, фильтруют.

С. Осадок $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ H. Раствор $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2]$

Растворяют в возможно малом количестве конц. HCl , прибавляют много $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, нагревают до начала кипения (не долго кипятить!) и фильтруют.

L. Осадок $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3]$ M. Раствор $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{NH}_4)_4]$

Марганец открывают по II табл., стр. 134.

Белый студенистый осадок указывает на присутствие алюминия. Поверочная реакция—образование Тенаровой сини (стр. 74).

Подкисляют уксусной кислотой и пропускают сероводород. Белый осадок ZnS —признак присутствия цинка.

Поверочной реакцией служит образование Риннмановой зелени, таблица II, стр. 134.

¹⁾ См. стр. 101, примеч.

Железо и хром открывают по I таблице, стр. 106.

Уран открывают по I таблице, стр. 106.

Таблица IV. Второй способ отделения друг от друга всех членов группы сернистого аммония.

(Применяется в присутствии лишь малого количества кобальта или в отсутствии его).

Исследуемые металлы суть хлористые соединения. Окисляют малым количеством азотной кислоты для превращения закиси железа в окись ¹⁾. После окисления кипятят продолжительное время для удаления всего свободного хлора ²⁾, прибавляют 20 ж. с. раствора NH_4Cl , осаждают при температуре кипения возможно малым количеством аммиака и быстро фильтруют.

A. Осадок $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2]^{3)}$

B. Раствор $[\text{MnCl}_2, \text{ZnCl}_2, \text{NiCl}_2, \text{CoCl}_2]$

Растворяют в возможно малом количестве конц. соляной кислоты, разбавляют малым объемом воды, осаждают избытком едкого натра и фильтруют:

Осаждают бесцветным сернистым аммонием и фильтруют:

C. Осадок

E. Осадок

F. Раствор

$[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7]$

D. Раствор $[\text{Al}(\text{ONa})_3]$

$[\text{MnS}, \text{ZnS}, \text{NiS}, \text{CoS}]$

Исследуется по таблице III E, стр. 135.

Подкисляют HCl и осаждают NH_3 : белый студенистый осадок указывает на присутствие алюминия.

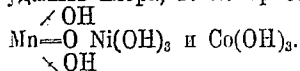
Обрабатывают осадок по таблице II, стр. 134.

Раствор содержит только члены следующих групп; поэтому в данном случае он не принимается во внимание.

Поверочной реакцией служит образование Тенаровой сини, стр. 74.

¹⁾ Произошло ли полное окисление соли закиси железа, узнают, прибавляя к небольшой порции жидкости железоспиродитского калия: при этом не должно появляться и следа синего или зеленого окрашивания (Гурьбулева синь). Эту реакцию производят на крышке фарфорового тигля.

²⁾ Свободный хлор образуется при действии азотной кислоты на имеющуюся соляную кислоту или хлористые соединения. Если не удалить хлора, то по прибавлении аммиака вместе с гидратом окиси железа осаждается также марганец (никкель и кобальт) в виде



³⁾ В присутствии большого количества марганца некоторые количества последнего всегда содержатся в осадке; в таком случае можно посоветовать осадок, образовавшийся от аммиака, отфильтровать, промыть, затем растворить в HCl и снова осадить аммиаком. Фильтрат от второго осаждения присоединяют к раствору B.

Еще хуже в этом отношении кобальт. Отделение кобальта, при значительных количествах его, от железа и др. невозможно даже после четырехкратного осаждения аммиаком, вследствие быстрого поглощения аммиачным раствором кислорода воздуха, результатом чего является образование $\text{Co}(\text{OH})_2$. В этом случае отделение всегда лучше производить по таблице III.

соли окиси ртути, содержащие группу $\text{Hg} \begin{matrix} < \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix}$ и

соли закиси ртути, содержащие группу $\text{Hg} \begin{matrix} | \\ \text{---} \end{matrix}$.

Мы сначала займемся более стойкими солями окиси ртути.

А. Соли окиси ртути.

Эти соли большею частью бесцветны. Иодная ртуть окрашена в красный и желтый цвет. Путем нагревания красной кристаллизующейся в квадратной системе иодной ртути получается желтый возгон, состоящий из ромбических игл, постепенно переходящих в красное видоизменение квадратной системы. Этот переход совершается быстро, почти мгновенно при трении. В данном случае мы имеем дело с общим для изодиморфных тел явлением; симметрическая форма является почти всегда наиболее устойчивой.

Сернистая ртуть черного или красного цвета.

Хлорная ртуть растворима в воде, причем 100 частей воды растворяют:

при	10°	20°	50°	80°	100°	
	6·57	7·39	11·34	24·3	53·96	гр. HgCl_2

В воде, содержащей соляную кислоту, хлорная ртуть значительно легче растворима, чем в чистой воде; при этом растворимость увеличивается с концентрацией кислоты. При этом, вероятно, образуется комплексная кислота $[\text{HgCl}_4]\text{H}_2$.

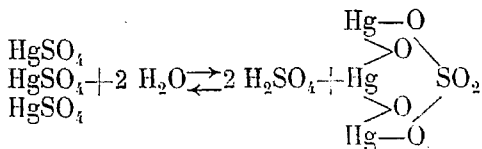
Хлорная ртуть значительно легче растворяется в алкоголе и эфире, чем в воде: 1 часть соли растворяется в 3-х частях алкоголя и в 15·1 частях эфира.

Водный раствор хлорной ртути—дурной проводник электричества; она лишь в незначительной степени электролитически диссоциирована и по своим реакциям отличается от азотнокислой соли окиси ртути, водный раствор которой хорошо проводит ток и, в соответствии с этим, богат Hg'' —ионами. Еще значительнее, чем хлорная ртуть, уклоняется от $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ синеродистое соединение ртути, как это мы ниже увидим.

Бромная ртуть трудно растворима в воде (94 части воды растворяют при 9° 1 часть бромиды), легко растворима в алкоголе, еще легче в эфире. Иодная ртуть еще труднее растворима.

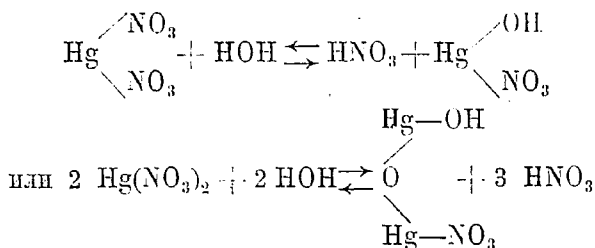
Галогидные соединения ртути легко дают с галогидными соединениями щелочей комплексные соединения, обладающие большим постоянством.

Для ртутных соединений характерна также легкость, с которой они гидролитически расщепляются, образуя нерастворимые основные соли. Так, сернистая соль окиси с большим количеством воды дает, особенно легко при нагревании, желтую основную нерастворимую соль:



Основная серпокислая соль легко растворяется в соляной кислоте.

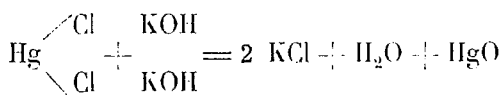
Азотнокислая соль окиси ртути также претерпевает от действия воды гидролитическое расщепление, с образованием более или менее растворимых в воде основных солей, в зависимости от действующей массы воды. Нейтральная соль при действии на нее воды переходит в основную соль, согласно уравнению;



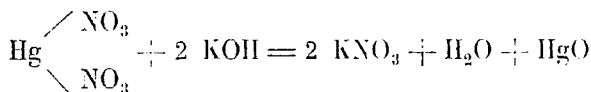
Реакции мокрым путем.

Для этих реакций следует пользоваться растворами хлорной и азотнокислой солей окиси ртути.

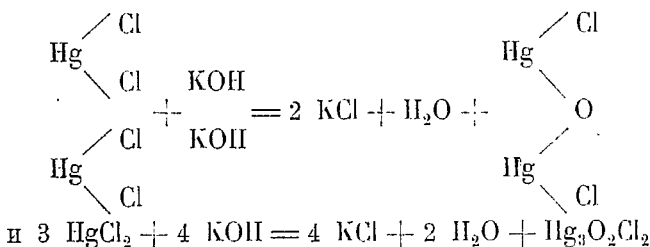
1. Едкое кали осаждает желтую окись ртути.



Гидраты окисей благородных металлов в высшей степени непрочные соединения: они большую часть в водном растворе отщепляют воду и переходят в безводную окись.

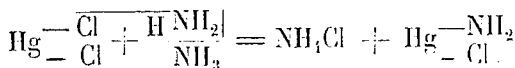


При прибавлении к раствору хлорной ртути недостаточного количества едкого кали образуется красно-бурый осадок основной хлорной ртути:

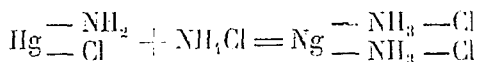


Окись ртути легко растворима в кислотах.

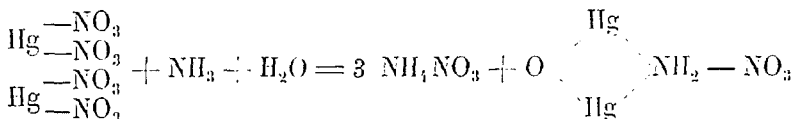
2. Аммиак выделяет из раствора хлорной ртути белый осадок хлористого меркураммония (меркури-амидо-хлорид):



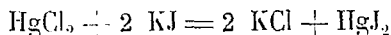
Это соединение, так называемый «неплавкий белый преципитат», не плавясь, улетучивается при нагревании. Оно растворимо в кислотах и в горячем растворе хлористого аммония, в последнем—с образованием «плавкого белого преципитата» (хлористый ртути-диаммоний):



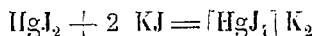
При действии аммиака на азотнокислую соль окиси ртути получаются всегда белые окиси-амидо-соединения:



3. Иодистый калий дает красный осадок подной ртути:



растворимой в избытке подистого калия с образованием бесцветной комплексной соли:

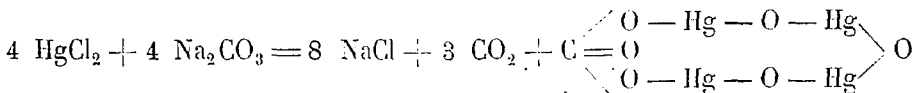


Раствор этой соли не содержит ионов двухвалентной ртути, так как он не дает осадка с едким кали или натром.

Щелочный раствор ртутно-подистого калия, так называемый Несслеровский реактив, служит для открытия ничтожных следов аммиака. При этом образуется соединение, окрашенное в бурый цвет:

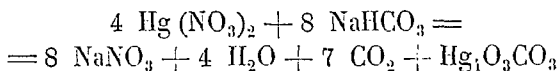
$\text{O} \left\langle \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \right\rangle \text{NH}_2 \text{— J}^1$), которое растворяется в избытке Несслеровского реактива с интенсивной желтой окраской (см. стр. 47).

4. Углекислая щелочь дает на холоду, как с хлорной ртутью, так и с азотнокислой солью окиси ртути красную основную углекислую соль:



которая при кипячении переходит, с отщеплением угольного ангидрида, в желтую окись ртути.

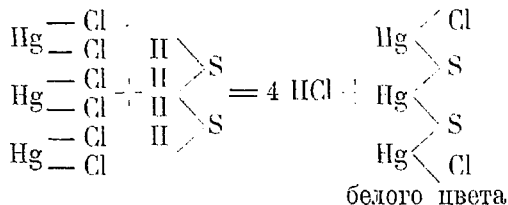
5. Двууглекислые щелочи из растворов хлорной ртути не выделяют никакого осадка, но выделяют его из растворов азотнокислой соли окиси ртути:



6. Сероводород осаждает из растворов солей окиси ртути белый осадок, переходящий постепенно в желтый, затем в бурый и, наконец, в черный.

¹⁾ Hofmann и Marburg. Ann. 305, стр. 191.

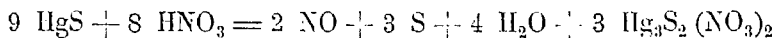
Соединение белого цвета образуется согласно уравнению:



При дальнейшем действии сероводорода получается, наконец, черная сернистая ртуть:

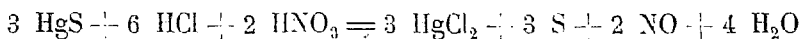


Сернистая ртуть не растворяется в разбавленных кислотах даже при кипячении. Горячая концентрированная азотная кислота постепенно превращает ее в белую $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2$:

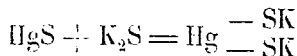


которая при продолжительном кипячении растворяется, переходя в азотнокислую соль окиси ртути.

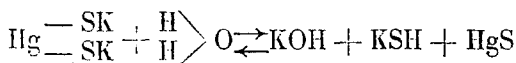
В царской водке HgS легко растворяется, образуя хлорную ртуть и выделяя серу:



Она нерастворима в сернистом аммонии, в едком кали и натре, напротив, легко растворима в сернистом калии:



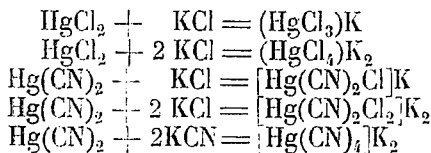
Это соединение вполне расщепляется гидролитически водою, образуя сернистую ртуть и едкое кали:



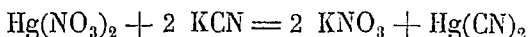
Поэтому, чтобы парализовать гидролитический процесс, растворение сернистой ртути необходимо производить всегда при помощи большого количества сернистого калия или малого количества сернистого калия с большим количеством едкого кали.

Легким расщеплением $\text{Hg} \begin{array}{l} - \text{SK} \\ - \text{SK} \end{array}$ водою объясняется происхождение киновари в природе: образующееся в глубинах земли сульфосоединение уносится водами источников на дневную поверхность, подвергался в то же время разложению по вышеприведенному уравнению.

7. Цианистый калий не выделяет из растворов хлорной ртути осадка, потому что цианистая ртуть, подобно хлорной, с хлористыми щелочами дает легко растворимые комплексные соединения. Известны:

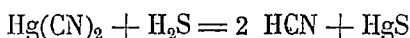


Из концентрированного раствора азотнокислой соли окиси ртути цианистый калий осаждает цианистую ртуть:



растворяющуюся в большом количестве воды и цианистом калии.

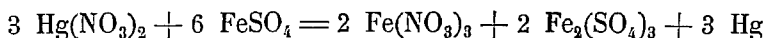
Цианистая ртуть представляет собою единственное цианистое соединение тяжелых металлов, растворимое в воде. Она заметно растворяет окись ртути, образуя комплексное соединение $\text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{Hg} - \text{CN} \\ \text{Hg} - \text{CN} \end{array} \right.$. Поэтому цианистая ртуть не осаждается ни углекислыми, ни едкими щелочами, так как окись ртути растворяется в цианистом калии и цианистой ртути. Она не разлагается разбавленной серной кислотой, но разлагается галогенными кислотами, причем труднее хлористым и легче водородным; сероводородом она разлагается с выделением сернистой ртути:



8. Нейтральные хромовокислые щелочи дают, как с хлорной ртутью, так и с азотнокислой солью окиси ртути желтый осадок хромовокислой соли окиси ртути, которая при стоянии, быстрее при кипячении, краснеет, вероятно, вследствие образования основной соли.

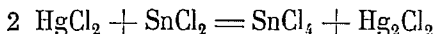
9. Двухромовокислые щелочи не дают осадка в растворе хлорной ртути, но выделяют желто-бурый осадок из раствора азотнокислой соли окиси ртути.

10. Сернистая соль закиси железа восстанавливает при кипячении азотнокислую соль окиси ртути до металла:

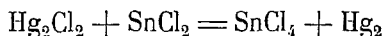


Хлорная ртуть, а также и цианистая не восстанавливаются солью закиси железа.

11. Хлористое олово восстанавливает соли окиси ртути сначала в белую нерастворимую хлористую ртуть (каломель)

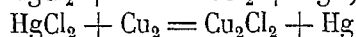
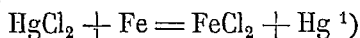


и при дальнейшем действии—до металла:



Металлическая ртуть выделяется при этом в виде серого порошка. Сливши с порошка жидкость и прокипятив остаток с разбавленной соляной кислотой, получают капли металлической ртути.

12. Медь, цинк и железо выделяют ртуть из растворов ее солей:

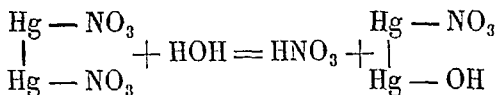


Капля раствора соли окиси или закиси ртути оставляет на блестящей медной пластинке серое пятно, которое после просушки и трения приобретает серебристый блеск.

¹⁾ Эта реакция применяется для открытия металлического железа в присутствии FeO (стр. 93).

В. Соли закиси ртути.

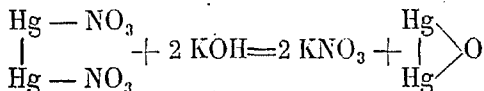
Все соли закиси ртути содержат двухвалентную группу $\begin{array}{c} \text{Hg} - \\ | \\ \text{Hg} - \end{array}$ и переходят более или менее легко с отщеплением металла в соли окиси ртути. Кислородсодержащие соли, подобно солям окиси ртути, легко превращаются в водном растворе в основные соли; так, азотно-кислая соль распадается по уравнению:



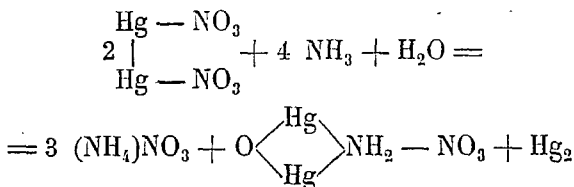
Хлористая ртуть (каломель) нерастворима в воде и соляной кислоте, растворима в азотной кислоте и царской водке.

Реакции мокрым путем.

1. Едкое кали дает черный осадок закиси ртути:

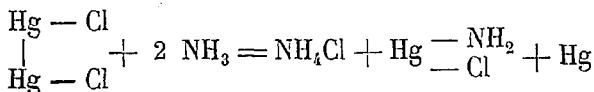


2. Аммиак дает черный осадок ртути - аминовой соли и металлической ртути:



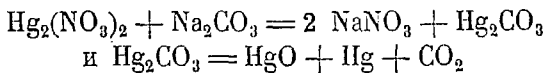
Содержание металлической ртути в этом осадке можно легко констатировать, если натереть небольшим количеством чистое золото: при этом получается золотая амальгама, обладающая серебристым блеском.

Хлористая ртуть дает с аммиаком хлористый меркуриаммоний (меркури-аминовая соль) с выделением ртути:



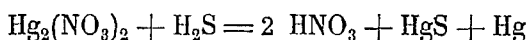
Путем кипячения черного осадка с разбавленной соляной кислотой или концентрированным раствором хлористого аммония соль меркури-аммония переходит в раствор, а ртуть в виде капель остается.

3. Углекислые щелочи дают сначала желтоватый осадок углекислой соли, который быстро становится серым, вследствие распада на окись ртути, металлическую ртуть и угольный алигидрид:



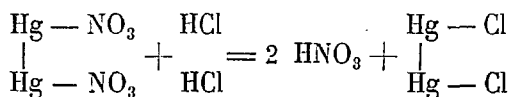
4. Углекислый аммоний действует так же, как и аммиак.

5. Сероводород образует тотчас черный осадок, состоящий из сернистой и металлической ртути (отличие от солей окиси ртути):



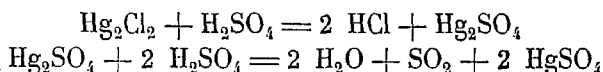
Этот черный осадок не вполне растворяется в сернистом калии; ртуть остается нерастворенной, ее можно растворить в многосернистых щелочах.

6. Соляная кислота и ее растворимые соли осаждают белую хлористую ртуть (каломель):

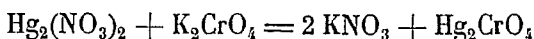


нерастворимую в воде и разбавленных кислотах, растворимую в крепкой азотной кислоте и в царской водке. При долгом кипячении каломели с водой она становится серой, так как в незначительной степени распадается на хлорную и металлическую ртуть.

При кипячении с концентрированной серной кислотой она переходит с выделением сернистого ангидрида и хлористого водорода в серноокислую соль окиси ртути:



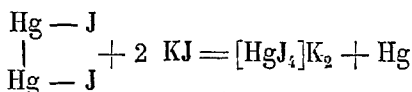
7. Нейтральный хромовокислый калий осаждает при нагревании красную хромовокислую соль закиси ртути (срав. стр. 85):



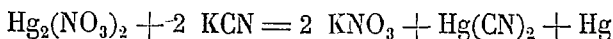
8. Иодистый калий осаждает зеленую иодистую ртуть:



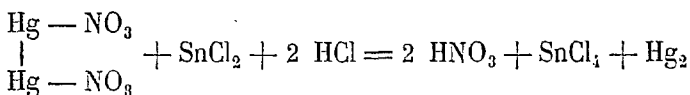
растворимую в избытке осадителя с образованием ртутно-иодистого калия и выделением ртути:



9. Цианистый калий осаждает металлическую ртуть с образованием растворимой цианистой ртути:



10. Хлористое олово выделяет серую металлическую ртуть:



Реакции на ртуть сухим путем.

Большинство ртутных соединений возгоняется при накаливании в стеклянной трубке.

Хлорная ртуть сначала плавится, затем легко переходит в пары, которые конденсируются в виде кристаллов на более холодных частях стенок трубки.

Хлористая ртуть возгоняется; возгон почти белого цвета с незначительным сероватым оттенком, вследствие перехода небольшой части хлористой ртути в хлорную с выделением металлической ртути.

Иодная ртуть дает желтый возгон, становящийся красным при трении палочкой.

Все кислородные соединения дают (более или менее полно) металл.

Сернистая ртуть образует черный возгон.

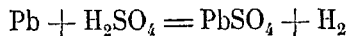
Все ртутные соединения, смешанные с содой, при накаливании в трубке дают серое зеркало, состоящее из мельчайших капель ртути. Чтобы сделать эти капли видимыми, зеркало трут стеклянной палочкой, обернутой кусочком фильтровальной бумаги. Тогда маленькие капли соединяются в большие капли, пристающие к бумаге, и таким образом их можно вынуть из трубки.

Свинец = Pb. Ат. вес = 206.9.

Уд. в = 11.36. — 11.39. Т. пл. = 322°C. Т. кип. = 1600°C.

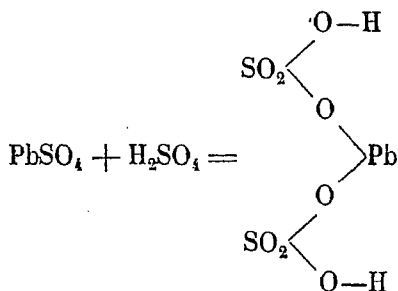
Свинец встречается в природе в виде след. соединений: Свинцовый блеск или галенит (PbS), правильной системы; церуссит или белая свинцовая руда (PbCO₃), ромбической системы, изоморфна с арагонитом (CaCO₃); англезит (PbSO₄), ромбической системы, изоморфен с ангидритом (CaSO₄), целестином (SrSO₄) и баритом (BaSO₄); пироморфит или зеленая свинцовая руда, гексагональной системы (пирамид. гемивдр.) (Pb₃(PO₄)₂Cl); миметезит (Pb₃(AsO₄)₂Cl); ванадинит (Pb₃(VO₄)₂Cl). Последние 3 минерала изоморфны и принадлежат к группе апатита. Далее, укажем на вульфенит (PbMoO₄), квадратной системы, изоморфный с столбцитом (PbWO₄) и крокоит (PbCrO₄), кристаллизующийся в одноклиномерной системе.

Свинец представляет собою сине-серый металл. На него действуют все кислоты. Но так как большая часть свинцовых солей в воде очень трудно растворима, то металл обыкновенно покрывается слоем соли, защищающим его от дальнейшего действия кислоты. Так, напр., разбавленная серная кислота тотчас действует на свинец согласно уравнению:

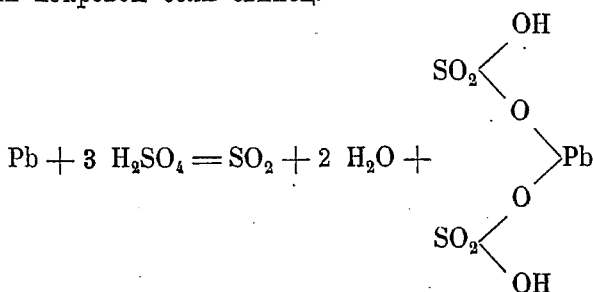


Но так как образовавшийся сернокислый свинец почти нерастворим в разбавленной серной кислоте, то реакция тотчас прекращается. На этом свойстве основано применение «свинцовых камер» в фабричном производстве серной кислоты и «свинцовых чренов» для концентрации разбавленной «камерной кислоты». Эта последняя операция не должна, как показывает опыт, переходить известный предел, т.е. кислоту в свинцовом чрене не следует сгущать больше, чем до 78 — 82%, потому что, в противном случае, предохраняющий свинец покров серносвинцовой соли растворится в горячей концентрированной

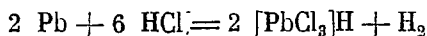
серной кислоте с образованием растворимого кислого сернокислого свинца:



после чего горячая концентрированная кислота начнет уже растворять незащищенный покровом соли свинец:



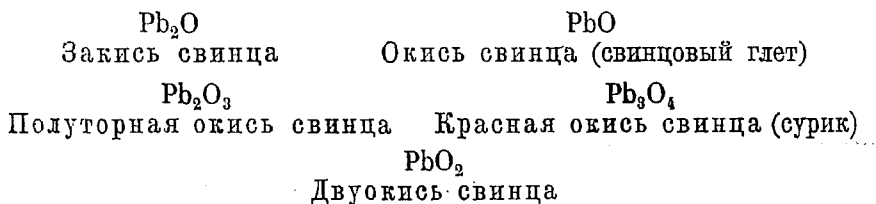
Совершенно аналогично относится свинец к соляной кислоте. На поверхности при этом образуется защищающий слой хлористого свинца, который растворяется в горячей концентрированной соляной кислоте с образованием PbCl_2H . Поэтому свинец растворяется в концентрированной соляной кислоте:



При действии плавиковой кислоты на свинец образуется предохраняющий слой фтористого свинца, нерастворяющегося в плавиковой кислоте. Поэтому для перегонки последней, а также для приготовления ее из плавикового шпата и серной кислоты применяют свинцовые реторты.

Азотная кислота есть наиболее подходящий растворитель для свинца. Азотнокислый свинец нерастворим в концентрированной азотной кислоте, поэтому свинец не растворяется в слишком крепкой азотной кислоте; последнюю нужно настолько разбавлять водой, чтобы образующийся азотнокислый свинец не выделялся из раствора.

Свинец образует следующие степени окисления:



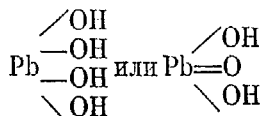
Из этих окислов только PbO есть основной ангидрид ¹⁾; он дает соли, в которых свинец фигурирует, как двухвалентный металл. Окись свинца PbO или свинцовый глет представляет собою желтый порошок, плавящийся при температуре красного каления и отвердевающий при медленном охлаждении в кристаллы (иглы) квадратной системы. Окись свинца немного растворима в воде и раствор имеет щелочную реакцию; в разбавленной азотной кислоте она легко растворяется.

Закись свинца получается в виде бархатно-черного порошка при нагревании щавелевокислого свинца приблизительно до 300°C:



При нагревании закисы свинца на воздухе легко получается окись свинца.

Двуокись свинца PbO₂ должна быть рассматриваема как ангидрид кислот:

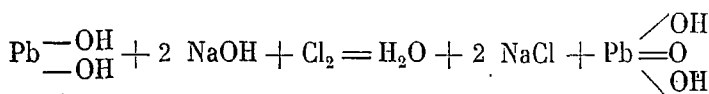


орто-свинцовой кислоты мета-свинцовой кислоты

подобно тому как SiO₂, SnO₂, CO₂ и MnO₂ рассматриваются, как ангидриды кремневой, оловянной, угольной и марганцоватистой кислот.

Кислота $\begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \text{Pb} = \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ получается путем окисления гидрата окиси свинца

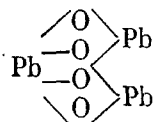
в щелочном растворе посредством хлорноватистых солей, хлора, брома, перекиси водорода или надсерникового калия:



Выделяющаяся бурая мета-свинцовая кислота при 100°C переходит в ангидрид, который при накаливании переходит с выделением кислорода в желтую окись свинца.

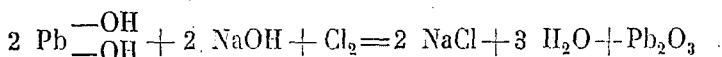
Два остальных окисла свинца: Pb₂O₃ и Pb₃O₄ должны быть рассматриваемы, как соли свинцовых кислот, Pb₂O₃ как соль мета-свин-

цовой кислоты: $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \text{Pb} = \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ Pb и Pb₃O₄ как соль гипотетической орто-свинцовой кислоты:

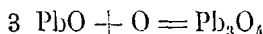


¹⁾ Хотя известна также уксуснокислая соль состава Pb(C₂H₃O₂)₄.

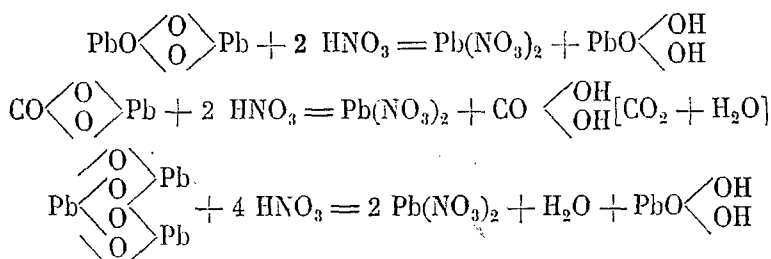
Pb_2O_3 получается в виде желтого осадка путем осторожного окисления щелочного раствора окиси свинца посредством хлорноватистых солей, галоидов, перекиси водорода или надсерновокислых солей:



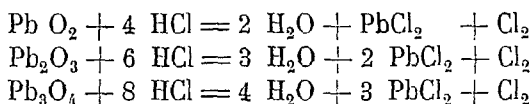
красный же сурик, Pb_3O_4 , получается путем продолжительного нагревания на воздухе при температуре около $430^\circ C$ окиси свинца или углекислого свинца:



Оба тела обладают свойствами солей: при обработке азотной кислотой они дают азотнокислый свинец и выделяют слабую свинцовую кислоту (бурого цвета), подобно углекислому свинцу, дающему при этих условиях азотнокислый свинец и угольную кислоту.



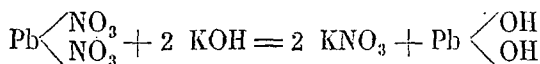
Эти солеобразные окислы ¹⁾ вполне аналогичны таковым же окислам марганца; они выделяют с соляной кислотой хлор, так как выделяющаяся в свободном виде свинцовая кислота реагирует, как двуокись:



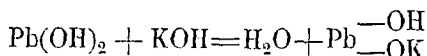
Реакции свинцовых солей мокрым путем.

Свинцовые соли в воде или трудно или совсем нерастворимы, но все растворяются в разбавленной азотной кислоте. Очень трудно растворим сплавленный хромовокислый свинец:

1. Едкие кали и натр осаждают белый гидрат окиси свинца $Pb(OH)_2$:



растворимый в избытке осадителя с образованием солеобразных соединений, плумбитов



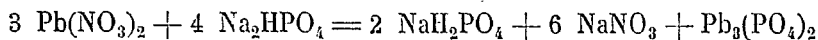
¹⁾ Кроме свинцовых солей свинцовой кислоты известны также соли щелочей и щелочных земель: K_2PbO_3 , Ca_2PbO_4 и др.

$Pb(OH)_2$ растворяется в незначительном количестве также и в чистой воде, но не в воде, содержащей уголекислоту. Водный раствор гидрата окиси свинца показывает слабо-щелочную реакцию.

2. Аммиак осаждает белый гидрат окиси, нерастворимый в избытке реактива.

3. Углекислые щелочи осаждают белый основной углекислый свинец; двууглекислые щелочи осаждают нормальный углекислый свинец.

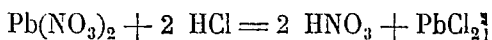
4. Фосфорнонатриевая соль осаждает белую фосфорносвинцовую соль:



нерастворимую в уксусной, легко растворимую в азотной кислоте, едком кали или натре.

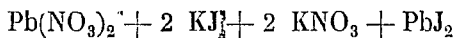
5. Цианистый калий осаждает белый цианистый свинец, нерастворимый в избытке реактива.

6. Хлористый водород или растворимые соли соляной кислоты осаждают из умеренно концентрированных растворов хлопьевидный белый хлористый свинец:



трудно растворимый в холодной воде (135 частей воды растворяют 1 часть $PbCl_2$), легче в кипящей; при охлаждении раствора он снова выделяется в виде блестящих игол или пластинок. В концентрированной соляной кислоте и в концентрированных растворах хлористых щелочных металлов хлористый свинец значительно легче растворим, чем в воде, потому что он образует с этими телами комплексные соединения, которые, однако, при разбавлении водою разлагаются, выделяя хлористый свинец.

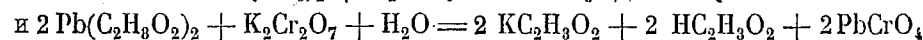
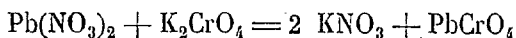
7. Иодистый калий осаждает иодистый свинец желтого цвета:



Иодистый свинец значительно труднее растворим в воде, чем хлористый; 194 ч. кипящей воды растворяют 1 ч. иодистого свинца. Получается бесцветная жидкость, из которой при охлаждении иодистый свинец выделяется в виде золотисто-желтых листочков.

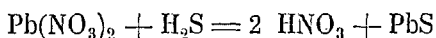
В концентрированной иодистоводородной кислоте и в растворах иодистых щелочных металлов иодистый свинец хорошо растворяется, образуя свинцово-иодистоводородную кислоту $[PbJ_3]H$ или ее соли, напр. $[PbJ_3]K$, которые при разбавлении раствора водой разлагаются, выделяя иодистый свинец.

8. Хромовокислые щелочи дают желтый осадок хромовокислого свинца:

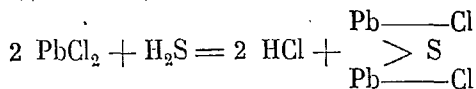


Хромовокислый свинец нерастворим в уксусной, растворим в азотной кислоте и едком кали.

9. Сероводород осаждает из сильно разбавленных как слабо кислых, так и щелочных растворов свинца черный осадок сернистого свинца:

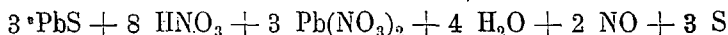


Из растворов, содержащих соляную кислоту, получается большею частью только в виде промежуточного тела оранжево-красный осадок сульфохлорида свинца:



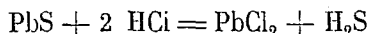
осадок этот при дальнейшем действии сероводорода тотчас переходит в черный сернистый свинец; таким образом хлористый свинец относится к сероводороду совершенно аналогично солям окиси ртути (стр. 139).

Сернистый свинец растворим в разбавленной кипящей, двунормальной азотной кислоте с образованием азотнокислого свинца и с выделением серы:

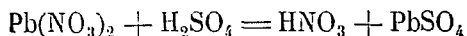


Большую часть окисление идет несколько дальше, причем часть серы окисляется в серную кислоту, вследствие чего образуется почти нерастворимый в воде сернокислый свинец. Количество образующейся серной кислоты, а следовательно и сернокислого свинца увеличивается вместе с увеличением концентрации азотной кислоты.

Сернистый свинец растворяется также и в концентрированной соляной кислоте:



10. Серная кислота и растворимые сернокислые соли выделяют из свинцовых солей белый труднорастворимый сернокислый свинец:



1 часть соли растворяется при обыкновенной температуре в 22800 частях воды; в воде, содержащей серную кислоту, эта соль еще труднее растворяется; в спирте она совсем нерастворима. В азотной кислоте серносвинцовая соль весьма заметно растворяется, а в горячей, концентрированной соляной кислоте вполне растворима. При охлаждении сернокислого раствора выделяются иголки хлористого свинца.

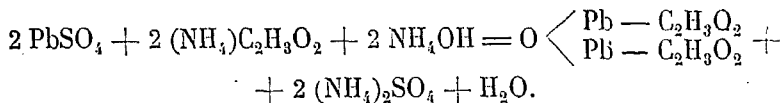
Сернокислый свинец, как уже было указано (стр. 145), растворяется также и в концентрированной серной кислоте, при нагревании легко и в значительной степени на холоду, образуя кислый сернокислый свинец, разлагающийся при разбавлении раствора водою с выделением сернокислого свинца. Почти всякая продажная серная кислота содержит сернокислый свинец. Для открытия последнего 200—300 ж. с. концентрированной кислоты разбавляют равным объемом воды и оставляют стоять 12 часов, причем растворенный сернокислый свинец выделяется в виде белого порошка.

Серносвинцовая соль растворяется также легко в едких щелочах и в аммонийных солях многих органических кислот. По-

следнее обстоятельство весьма важно для аналитика, так как такое свойство этой соли делает возможным отделение ее от сернокислого бария, кремневой кислоты и т. п. тел, нерастворяющихся в аммонийных солях органических кислот.

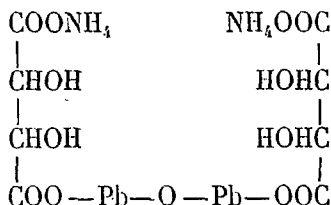
В качестве растворителя большею частью пользуются уксуснокислым и виннокислым аммонием в присутствии аммиака.

Процесс растворения сернокислого свинца в концентрированном растворе уксуснокислого аммония не вполне выяснен; возможно, что свинец переходит в раствор в виде основного уксуснокислого свинца:



Из этого раствора свинец осаждается хромовокислым калием и разбавленной серной кислотой.

Серносвинцовая соль растворяется по Kahlenberg'у ¹⁾ в виннокислом аммонии в присутствии аммиака с образованием:



Реакции сухим путем.

Все свинцовые соединения дают при накаливании с содой на углеродное металлическое зерно (королек), окруженное желтым окисным налетом. На обугленной с содой палочке получается только ковкое металлическое зерно.

Свинцовые стекла при нагревании в восстановительном пламени чернеют вследствие выделения свинца.

Висмут = Bi. Ат. вес = 208·0.

Уд. вес = 9·8 Т. пл. = 168° С. Т. кип. = приблизительно 1435° С.

Местонахождение. Висмут встречается большею частью в самородном состоянии, вкрапленным в никкелевые и кобальтовые рудные жилы. Второстепенное значение имеют следующие руды:

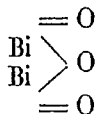
Висмутовая охра (Bi_2O_3); висмутовый блеск (Bi_2S_3); медно-висмутовый блеск ($\text{Bi}_2\text{S}_4\text{Cu}_2$); висмутовый шпат ($3[\text{CO}_3][\text{BiOH}]$, $5 \text{Bi}(\text{OH})_2$).

Висмут представляет собою хрупкий красновато-белый металл, кристаллизующийся в ромбоэдрах. Растворителем для висмута служит, как почти для всех металлов, азотная кислота. Соляная кислота на него не действует, а серная растворяет его только при нагревании.

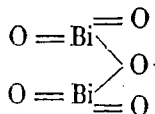
¹⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. 17, стр. 590.

Висмут образует две степени окисления:

Трехокись висмута и пятиокись висмута ¹⁾



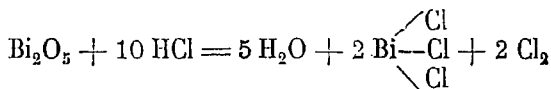
желтого цвета



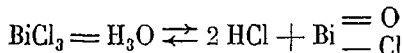
бурого цвета

Висмут, таким образом, трех- или пентавалентен, подобно азоту, фосфору, мышьяку и сурьме.

Трехокись висмута является основным ангидридом ²⁾, образующим с кислотами соли; пятиокись висмута играет роль кислотного ангидрида, так как дает кислоту состава HBiO_5 , соответствующую метафосфорной кислоте. Соли этой кислоты в чистом виде не были получены. Bi_2O_5 теряет при прокаливании кислород и переходит в желтую окись Bi_2O_3 ; при растворении ее в соляной кислоте выделяется хлор и образуются соли трехвалентного висмута:

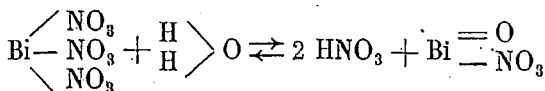


Висмутовые соли, производные Bi_2O_3 , большею частью бесцветны и все нерастворимы в большом количестве воды, потому что они всегда гидролитически расщепляются водой с образованием нерастворимых основных солей; так, хлористый висмут количественно осаждается водкою в виде хлорокиси висмута:



нерастворимой в винной кислоте (отличие от сурьмы).

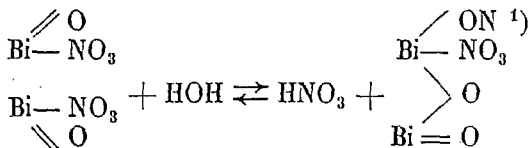
Хлорокись висмута легко растворяется в соляной кислоте. Процесс этот протекает по вышеприведенному уравнению справа налево. Таким образом, эта реакция обратима, причем определяющим моментом для хода реакции по уравнению справа налево или наоборот является действующая масса воды или соляной кислоты. Поэтому от прибавления к слабокислому раствору BiCl_3 воды тотчас образуется белый осадок хлорокиси. Образующийся осадок растворяется снова от прибавления соляной кислоты и может быть опять выделен водой и т. д. Подобно хлористому висмуту относятся и остальные висмутовые соли. Азотнокислый висмут образует сначала аморфный осадок BiONO_3 :



¹⁾ Трехокись висмута иногда относится, как слабая кислота (сравни стр. 152, примеч.).

²⁾ Новейшие данные заставляют сомневаться в существовании пятиокиси висмута и вообще соединений пентавалентного висмута. *Н. Ш.*

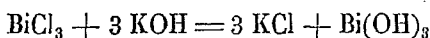
который при действии еще большего количества воды приобретает более основной характер и становится кристаллическим:



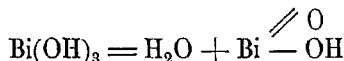
Это соединение называется *Magisterium Bismuti* или *Bismutum subnitricum* и применяется в медицине.

Реакции висмутовых солей мокрым путем.

1. Едкое кали осаждает на холоду белый гидрат окиси висмута:

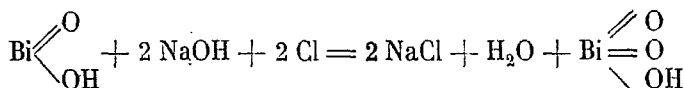


окрашивающийся при кипячении в бледно-желтый цвет, так как он, теряя воду, переходит в более бедный водой гидрат:



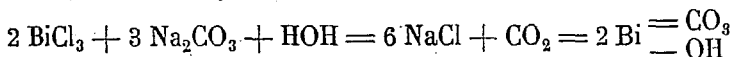
Оба гидрата нерастворимы ²⁾ в избытке осадителя, но легко растворяются в кислотах.

Гидрат белого или желтоватого цвета, находящийся в щелочном растворе во взвешенном состоянии, окрашивается от действия хлора, брома, хлорноватистых солей и перекиси водорода в бурый цвет, что обуславливается переходом его в висмутовую кислоту:

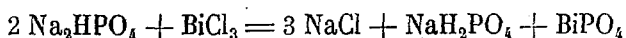


2. Аммиак осаждает белую основную соль, но не гидрат окиси, причем состав соли меняется с концентрацией и температурой.

3. Углекислые щелочи осаждают, смотря по концентрации и температуре, различные основные углекислые соли; одна из последних получается по уравнению:



4. Фосфорнонатриевая соль осаждает белую порошкообразную фосфорнокислую соль, нерастворимую в разбавленной азотной кислоте, трудно растворимую в соляной:

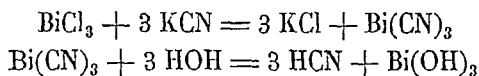


¹⁾ Относительно других основных солей см. *G. H. Rutten. Zeitschr. f. anorg. Ch. (1902), стр. 342.*

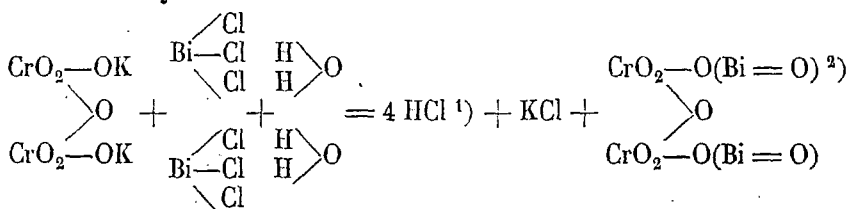
²⁾ В чрезвычайно концентрированных растворах едкого кали или натра Bi(OH)_3 растворяется при нагревании. При охлаждении раствора он частью снова выделяется, а от прибавления воды происходит полное осаждение. Таким образом, гидрат окиси висмута, подобно гидрату окиси сурьмы, обладает характером слабой кислоты.

5. Цианистый калий осаждает белый гидрат окиси, но не цианистый висмут.

Сначала, во всяком случае, образуется цианистый висмут, который целиком разлагается гидролитически водою:

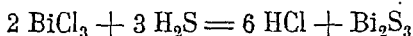


6. Двухромовокислый калий осаждает желтый двухромовокислый висмутит:



растворимый в минеральных кислотах, нерастворимый в едких щелочах (отличие от свинца).

7. Сероводород осаждает бурый сернистый висмут, Bi_2S_3 :

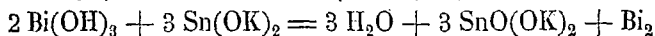
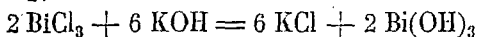


нерастворимый в холодных, разбавленных минеральных кислотах и сернистых щелочах, растворимый в горячей разбавленной азотной и в кипящей концентрированной соляной кислотах.

8. Станниты щелочных металлов (щелочный раствор хлористого олова) дают черный осадок металлического висмута¹⁾. Эта весьма чувствительная реакция производится следующим образом. К нескольким каплям хлористого олова SnCl_2 приливают едкого кали до тех пор, пока не растворится образовавшийся осадок и жидкость не станет прозрачной. К последней прибавляют на холоду висмутовый раствор, причем тотчас после взбалтывания образуется черный осадок. При этом происходят следующие реакции:

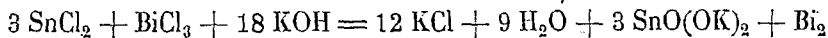


$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2 \text{KOH} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Sn}(\text{OK})_2$ (станнит калия, прозрачный раствор).



Станнат
калия

Соединив отдельные стадии, получим одно уравнение для всего процесса:



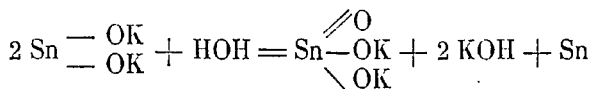
¹⁾ Применяют избыток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чтобы парализовать растворяющее действие соляной кислоты: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{HCl} = 2 \text{KCl} + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

²⁾ Одновалентную группу $-(\text{Bi} = \text{O})$ называют висмутилом.

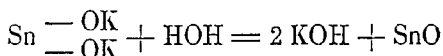
³⁾ *Vanino и Treubert. В. В. 1898, стр. 1113.*

Производя эту реакцию, необходимо избегать слишком концентрированного раствора едкого кали и работать на холоду, в противном случае, раствор станнита, сам по себе, может дать черный осадок:

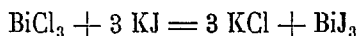
1. В присутствии большого количества едкого кали выделяется металлическое олово:



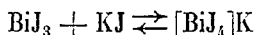
2. В присутствии малого количества едкого кали образуется на холоду, лишь после долгого стояния, черная закись олова; иногда при кипячении последняя выделяется быстро:



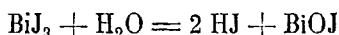
9. Иодистый калий осаждает черный иодистый висмут



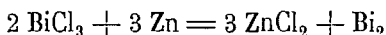
растворимый в избытке осадителя. Раствор окрашен в желтый или оранжевый цвет:



При разбавлении раствора не слишком большим количеством воды осаждается черный иодистый висмут, переходящий от прибавления большего количества воды в иодокись висмута оранжевого цвета.



10. Металлический цинк осаждает из растворов висмутовых солей металлический висмут:



Реакции сухим путем.

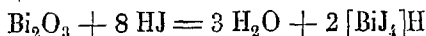
Висмутовые соли окрашивают несветящееся пламя в грязно-зелено-белый цвет. При накаливании смеси их с содой на угле посредством паяльной трубки получается хрупкий королек, окруженный желтым налетом окиси висмута.

При нагревании кислородного соединения висмута в верхнем восстановительном пламени (см. стр. 25) Бунзеновской горелки оно восстанавливается до металла, который улетучивается и сгорает в верхнем окислительном пламени в окись.

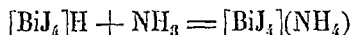
Если держать непосредственно над окислительным пламенем наполненную водой, снаружи глазурированную фарфоровую чашку, то последняя покрывается окисью висмута в виде едва заметного бледно-желтого слоя, который при обработке иодистым водородом ¹⁾ окраши-

¹⁾ Необходимый для этого опыта иодистый водород получается весьма просто следующим образом. Несколько асбестовых волокон, прикрепленных на платиновой проволоке, пропитывают алкогольным раствором иода и затем зажигают под охлаждаемой водой чашкой. При этом образуется достаточно иодистого водорода для превращения окиси висмута в красное иодистое соединение.

вастся в светло-красный цвет, причем образуется висмута-подистоводородная кислота:



Этот налет, будучи увлажнен, для чего достаточно подышать на него, исчезает и снова появляется по испарений воды. При действии на него паров аммиака (для чего удобнее всего смочить раствором аммиака стеклянную пробку склянки, содержащей NH_3 , и затем дуть на нее ртом так, чтобы пары касались налета) он окрашивается в красивый оранжево-красный цвет, вследствие образования аммонийной соли висмута-подистоводородной кислоты:



в свою очередь исчезающей при увлажнении дыханием.

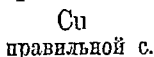
При смачивании этого налета щелочным раствором хлористого олова выделяется черный металлический висмут.

Медь = Cu. Ат. вес = 63.44.

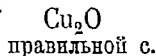
Уд. вес = 8.94. Т. пл. = 1080°C.

Встречающиеся в природе соединения меди следующие:

Самородная медь



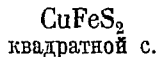
Куприт (красная медная руда)



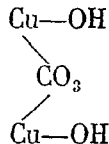
Медный блеск



Медный колчедан

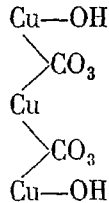


Малахит



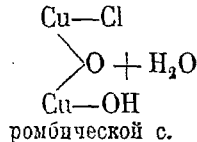
моноклинической с., псевдоморфоз по куприту.

Медная лазурь



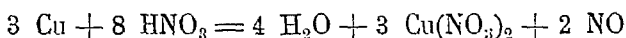
одноклиномерной с.

Атакамит



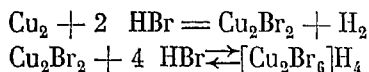
Медь представляет собою ковкий металл светло-красного цвета.

Растворитель для меди—азотная кислота:



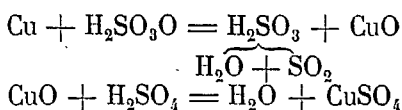
Чистая медь в соляной кислоте не растворяется, но она растворяется при нагревании в крепкой бромистоводородной кислоте,

выделяя водород и образуя медистобромистоводородную кислоту $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]\text{H}_4$:



Раствор при этом окрашивается большею частью вначале в темно-фиолетовый цвет, вследствие образования соли окиси меди медистобромистоводородной кислоты, потому что медь часто с поверхности бывает несколько окислена; раствор, однако, скоро становится бесцветным (восстановление бромной меди водородом в момент выделения). При прибавлении к этому раствору воды выделяется белая бромистая медь.

Разбавленная серная кислота не действует на медь, но в концентрированной горячей серной кислоте медь, напротив, легко растворяется с образованием сернокислой соли окиси меди и с выделением сернистого ангидрида, причем на счет кислорода серной кислоты образуется сначала окись меди:



Медь образует два окисла:

красную закись меди Cu_2O и черную окись CuO .

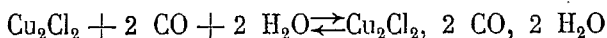
Оба окисла—основные ангидриды, дающие с кислотами два ряда солей. Ряд солей закиси меди содержит двухвалентную группу: $\left. \begin{array}{l} \text{Cu—} \\ \text{Cu—} \end{array} \right\}$ соли же окиси меди содержат простой двухвалентный атом $\text{Cu} <$.

А. Соединения закиси меди.

Соединения закиси меди крайне неустойчивы и быстро переходят на воздухе в соединения окиси. Из солей закиси меди известны только галоидные соли ¹⁾: они бесцветны, в воде нерастворимы, но легко растворимы в концентрированных галоидоводородных кислотах, образуя бесцветную жидкость. Раствор содержит отличающиеся непостоянством медистогалоидоводородные кислоты, вероятный состав которых— $[\text{Cu}_2\text{X}_6]\text{H}_4$, где X может быть хлором, бромом или подом. Известны соли, соответствующие этим кислотам, напр. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]\text{K}_4$.

Медистогалоидоводородные кислоты на воздухе темнеют: хлорное соединение становится черновато-бурым, бромное соединение— темно-фиолетовым, вероятно, вследствие образования солей окиси меди медистогалоидоводородной кислоты.

Весьма важно отношение медистогалоидоводородных кислот к окиси углерода; последняя легко ими поглощается с образованием весьма непрочного соединения хлористой меди с окисью углерода:



¹⁾ Предполагают существование Cu_2SO_4 в растворе (?).

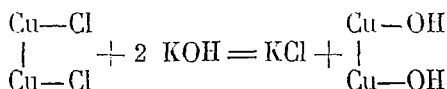
При кипячении раствора это соединение снова распадается на окись углерода и хлористую медь.

Вследствие легкой поглощаемости окиси углерода соединениями закиси меди последние применяются в газовом анализе.

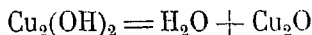
Реакции мокрым путем.

Для этих реакций пользуются раствором хлористой меди в соляной кислоте, который готовится следующим образом: растворяют 2 гр. окиси меди в 25 мл. соляной кислоты уд. веса 1.124, раствор вливают в колбочку подходящей емкости, прибавляют 0.58 гр. мелкораздробленной меди и опускают в жидкость медную спираль так, чтобы она достигала от дна колбочки до шейки ее. Закрыв колбочку, оставляют ее стоять несколько дней. Сначала темный раствор постепенно становится совершенно бесцветным, и тогда его можно употребить для нижеследующих реакций:

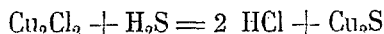
1. Едное кали осаждает на холоду желтый осадок гидрата закиси меди:



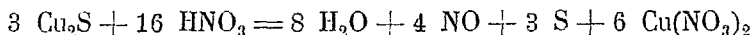
который при кипячении отщепляет воду и переходит в оранжево-красную закись меди:



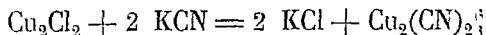
2. Сероводород осаждает черную полусернистую медь:



растворимую в разбавленной теплой азотной кислоте с образованием синей азотнокислой соли окиси меди и выделением серы:



3. Цианистый калий осаждает белую цианистую медь:



растворимую в избытке KCN с образованием бесцветного медистосинеродистого калия:



Раствор совсем не содержит одновалентных ионов меди, но содержит только $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]$ —ионы и ионы калия и поэтому не дает осадка ни с едким кали, ни с сероводородом. Последним свойством пользуются для отделения меди от кадмия.

Медистосинеродистый калий при увеличивающемся разбавлении раствора водою переходит в $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4]\text{K}_2$, $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3\text{H}_2\text{O}]\text{K}$ и, наконец, в $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$. Все эти соединения, даже в твердом состоянии, разлагаются сероводородом с выделением сернистой меди. Отсюда следует, что осаждения меди сероводородом можно избежать только тогда, когда в растворе много цианистого калия, — больше того количества, какое необходимо для образования соли $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]\text{K}_6$.

В. Соединения окиси меди.

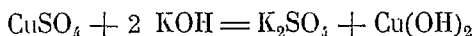
Соли окиси меди в водном растворе синего или зеленого цвета, в безводном состоянии—белого, желтого или черного.

Хлорная, азотнокислая, сернокислая и уксуснокислая соли окиси меди растворимы в воде, остальные соли большей частью в воде нерастворимы, но растворимы в кислотах.

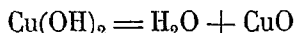
Реакции мокрым путем.

Для этих реакций следует пользоваться раствором медного купороса.

1. Едкое кали дает на холоду синий осадок гидрата окиси меди ¹⁾:

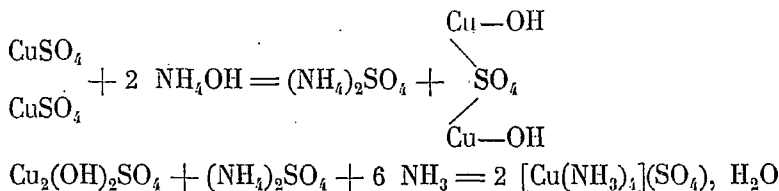


переходящего при кипячении в темно-бурый, более бедный водой окисел, вероятно, в ангидрид:



В присутствии винной, лимонной кислот и многих других органических окис соединений медь не осаждается едкими щелочами, но раствор окрашивается в интенсивно синий цвет. Если к такому щелочному раствору прибавить виноградного сахара, альдегида, мышьяковистой кислоты и т. п., то выделяется при нагревании желтый осадок гидрата закиси меди, переходящий при кипячении в красную закись меди. Щелочный раствор медной соли, содержащий винную кислоту, называют Феллинговым раствором. Для получения последнего смешивают какой-либо объем раствора, содержащего 34·639 гр. сернокислой меди в 500 к. см. воды с таковым же объемом, содержащим в 500 к. см. воды 173 гр. сегнетовой соли и 52 гр. NaOH. Эти растворы сохраняют отдельно друг от друга и смешение производят непосредственно перед употреблением. Феллингов раствор является реактивом на многие сахара, альдегиды, гидросиламины и др.²⁾

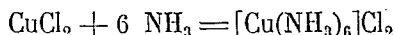
2. Аммиак. При осторожном приливании небольших количеств аммиака к раствору соли окиси меди образуется светлозеленый порошкообразный осадок основной соли, который чрезвычайно легко растворяется в избытке осадителя; жидкость при этом окрашивается в лазурно-синий цвет:



Из концентрированного, синего, аммиачного раствора соли окиси меди абсолютный алкоголь осаждает вышеприведенное тело в виде сине-фиолетового кристаллического порошка, который при нагревании постепенно теряет весь аммиак и переходит в соль окиси меди. При пропускании аммиачного газа через безводные соли окиси меди, по-

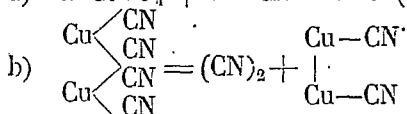
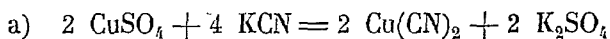
¹⁾ В очень концентр. растворе едкого кали или натра Cu(OH)_2 растворяется с синим окрашиванием, особенно легко при нагревании.

следние с жадностью поглощают аммиак, образуя комплексные аммиачно-медные соли с 6 NH₃:

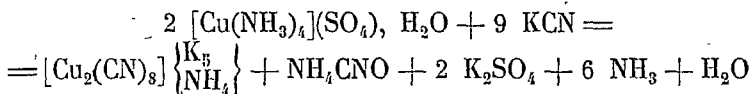


Эти соединения, которым вполне аналогичны таковые же соединения никкеля, кобальта и цинка, содержат самое большее 6 NH₃ на 1 атом меди. При осаждении аммиачных растворов алкогалем получаются всегда соединения с 4 NH₃ на 1 атом меди.

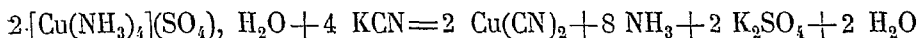
3. Цианистый калий дает сначала желтую цианистую соль окиси меди, тотчас переходящую с отщеплением дициана в белую цианистую соль закиси меди, которая в избытке цианистого калия, как уже было упомянуто, растворяется, образуя бесцветное соединение—медистосинеродистый калий:



Синий аммиачный раствор соли окиси меди обесцвечивается от избытка цианистого калия вследствие образования медистосинеродистого калия:

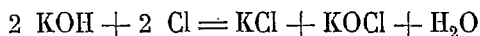


Эта, повидному, сложная реакция, при ближайшем рассмотрении отдельных стадий ее, оказывается довольно простой. Сначала отщепляется аммиак с образованием цианистой соли окиси меди:

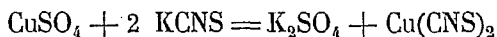


Образовавшаяся цианистая соль окиси меди распадается, как выше указано, на цианистую соль закиси меди и дициан: $2 \text{Cu}(\text{CN})_2 = \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + (\text{CN})_2$.

Цианистая соль закиси меди растворяется в избытке цианистого калия, образуя медистосинеродистый калий (см. выше уравнение с), а ставший свободным дициан действует на аммиак с образованием цианистого и циановокислого аммония, подобно тому, как хлор, действуя на едкое кали, образует хлористый и хлорноватистокислый калий.

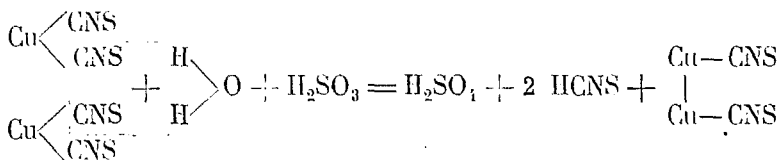


4. Роданистый калий (KCNS) дает черную роданистую соль окиси меди:



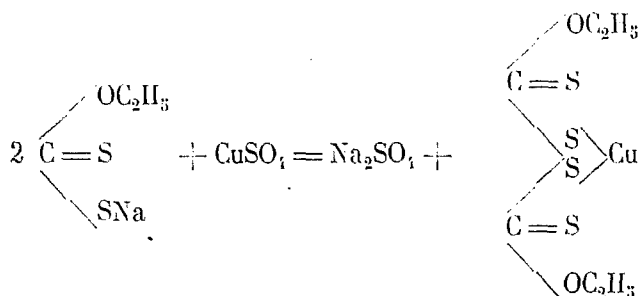
¹⁾ *F. P. Treadwell* и *C. v. Girsowald*. Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), стр. 98. По *F. Kunscherf* формула этой соли $[\text{CuCN}_4]\text{K}_3$. Z. f. anorg. Ch. 41 (1904), стр. 260. См. также *H. Grossmann* и *P. v. d. Forst*. Z. f. anorg. Ch. 43 (1904), стр. 94.

которая постепенно переходит в белую роданистую соль закиси меди; в присутствии сернистой кислоты—тотчас:



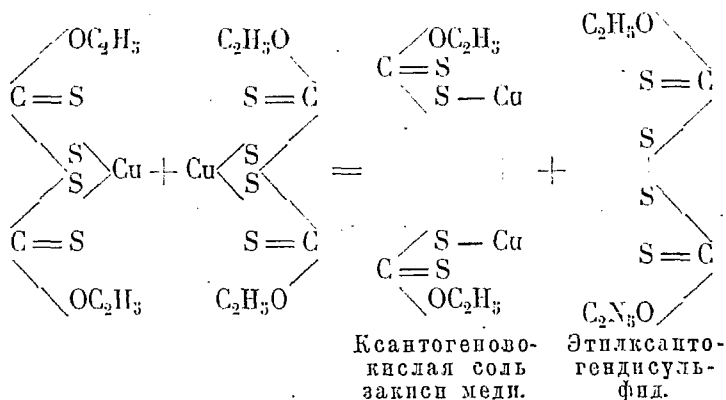
Роданистая соль закиси меди нерастворима в воде, разбавленной соляной и серной кислотами.

5. Ксантогеновокислые щелочи выделяют из растворов солей окиси меди сначала бурый осадок ксантогеновокислой соли окиси меди, которая переходит с отщеплением этилксантогендисульфида в желтую ксантогеновокислую соль закиси меди:

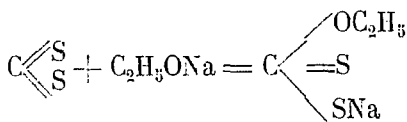


Ксантогеновокислый натрий.

Ксантогеновокислая соль окиси меди.



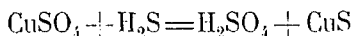
Реактив, ксантогеновокислый натрий, получается легко путем смешения сернистого углерода с алкогольным раствором едкого натра:



Ксантогеновокислые щелочи не применяются в качестве реактива на соли окиси меди, но, наоборот — соли окиси меди служат реактивом на соли ксантогеновой кислоты. Чаще же всего солями окиси меди

пользуются для открытия сернистого углерода в газовых смесях, для чего газ пропускают через алкогольный раствор едкого натра, причем в присутствии сернистого углерода образуется ксантогеново-кислая щелочь, присутствие которой, после нейтрализации уксусной кислотой, констатируют при помощи соли окиси меди.

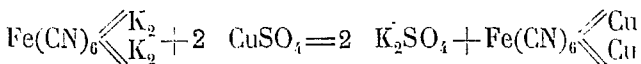
6. Сероводород осаждает из нейтрального или очень слабо-кислого раствора коллоидальную черную сернистую медь; так как последняя частью находится в жидкости в виде гидрозольа, то легко проходит при фильтрации через фильтр. Чтобы воспрепятствовать этому, гидрозоль превращают в гидрогель прибавлением большого количества кислоты. Поэтому, для количественного выделения меди из раствора ее соли в виде сернистой меди, необходимо предварительно прибавить к раствору большое количество разбавленной кислоты (на 100 ж. с. раствора 10—20 ж. с. дунормальной кислоты) и затем уже пропускать сероводород:



Сернистая медь растворима в горячей разбавленной азотной кислоте, нерастворима в кипящей разбавленной серной кислоте (отличие от кадмия); в цианистом калии CuS растворяется, образуя медистосинеродистый калий; поэтому из раствора этой соли медь не может быть осаждена сероводородом.

Сернистая медь довольно значительно растворима также в сернистом аммонии, но совершенно нерастворима в бесцветном сернистом калии и натрии ¹⁾ (отличие от ртути).

7. Железистосинеродистый калий выделяет из нейтрального и кислого раствора аморфный красно-бурый осадок железистосинеродистой соли окиси меди:



нерастворимый в разбавленных кислотах, растворимый в аммиаке с синим окрашиванием. Эта соль разлагается едким кали: на холоду получается светло-синий гидрат окиси меди и железистосинеродистый калий, при нагревании—черная окись меди (отличие от урана, дающего, как с аммиаком, так и с едкими щелочами, желтый уранат).

Реакции сухим путем.

Шарик буры и фосфорной соли при сильном его насыщении испытуемой солью окрашивается в окислительном пламени в зеленый, а при слабом насыщении—в синий цвет; в восстановительном пламени в присутствии малого количества меди он обесцвечивается, в противном же случае он становится краснобурым и непрозрачным от выделившейся меди. Следы меди могут быть с точ-

¹⁾ В желтом сернистом калии или аммонии сернистая медь особенно без доступа воздуха, растворяется, образуя $[\text{Cu}_2\text{S}_7](\text{NH}_4)_2$ и $[\text{Cu}_2\text{S}_7]\text{K}$. См. Rössing. Zeitschr. f. anal. Ch. (1902) XLI, стр. 3.

ностью открыты следующим образом: к шарик, окрашенному в окислительном пламени в едва видимый синий цвет, прибавляют ничтожное количество олова или какого-нибудь оловянного соединения и нагревают в окислительном пламени до полного растворения этого металла, после чего медленно переходят в восстановительное пламя и быстро удаляют шарик из пламени. В горячем состоянии шарик бесцветен, при охлаждении же он становится рубиново-красным и прозрачным. При слишком долгом нагревании в восстановительном пламени шарик остается бесцветным; но при осторожном его окислении рубиново-красное окрашивание все-таки появляется. Эта реакция очень чувствительна, и ею можно также пользоваться для открытия олова.

При накаливании с помощью паяльной трубки медной соли в смеси с содой на угле, лучше же на обугленной с содой палочке, получается губчатый металл, но не королек.

Медные соли окрашивают пламя в синий или зеленый цвет.

Кадмий = Cd. Ат. вес = 112·4.

Уд. вес = 8·6. Т. пл. = 320°C. Т. кип. = 770°C.

Кадмий является часто спутником цинка, его находят поэтому во многих цинковых обманках. Как типические кадмиевые минералы известны: кристалли уюющийся в гексагональной системе грезнокит (CdS) и в правильной системе—(CdO) ¹⁾.

Кадмий представляет собою серебристо-белый ковкий металл. Накаленный на воздухе, он сгорает с сильным блеском в бурюю окись кадмия. Растворителем для кадмия является азотная кислота. Разбавленная соляная и серная кислоты растворяют его, но медленно с выделением водорода. Кадмий образует два окисла:

Cd₂O
закись кадмия
черного цвета

CdO,
окись кадмия от бурого до
черного цвета.

Закись кадмия, существование которой кажется сомнительным, получается в малых количествах на-ряду с окисью кадмия при сгорании металла на воздухе. Полагают, что она, подобно закиси свинца, получается при умеренном нагревании шавелевокислого кадмия без доступа воздуха. Закись кадмия не дает никаких солей. Нам известен только один ряд солей, где кадмий фигурирует, как двухвалентный элемент.

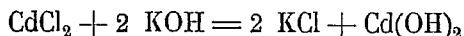
Кадмиевые соли большею частью бесцветны, сернистый кадмий окрашен в желтый или оранжевый цвет. Большинство солей кадмия нерастворимо в воде, но легко растворимо в минеральных кислотах. Хлористый кадмий, равно как азотнокислый и серно-кислый, в воде растворяются ²⁾.

¹⁾ В гальмее из залежей цинковых руд Монте Поин в Сардинии. Ch. Ztg. 1901, стр. 561.

²⁾ Йодистый кадмий принадлежит к числу солей весьма слабо диссоциированных. Н. Ш.

Реакции мокрым путем.

1. Едкое кали дает белый аморфный осадок гидрата окиси кадмия, нерастворимого в избытке осадителя (отличие от цинка и свинца):

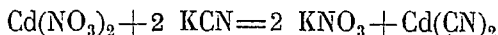


При умеренном накаливании гидрата окиси получается окись бурого цвета, темнеющая при более сильном прокаливании. При накаливании азотнокислого кадмия получается черная кристаллическая окись.

2. Аммиак также осаждает белый гидрат окиси, растворимый в избытке реактива (отличие от свинца), с образованием комплексных кадмиевоаммониевых соединений, подобных аммониевым соединениям цинка, никеля и т. п. При кипячении сильно разбавленной водой кадмиевоаммонийной соли гидрат окиси кадмия снова выделяется.

3. Углекислый аммоний и щелочи осаждают белый основной углекислый кадмий, нерастворимый в избытке осадителя.

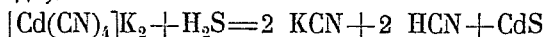
4. Цианистый калий осаждает белый аморфный цианистый кадмий:



легко растворимый в избытке осадителя:



Вышеприведенные реактивы не выделяют никакого осадка из раствора кадмиевосинеродивного калия; сероводород, напротив, легко разлагает эту соль с выделением желтого сернистого кадмия (отличие от меди):



5. Сероводород дает, смотря по условиям опыта, осадки различных оттенков, начиная от канареечножелтого, оранжевого и кончая почти бурым. В нейтральных растворах образуется, как на холоду, так и при нагревании, светло-желтый, весьма трудно отфильтровываемый, сернистый кадмий. Из очень кислых холодных растворов (на 100 *к. см.* раствора 2—10 *к. см.* конц. H_2SO_4 или 2—5 *к. см.* конц. HCl) тотчас выделяется желтый, скоро переходящий в оранжевый, осадок сульфида, который очень легко фильтруется. Эти осадки не представляют собою чистый CdS , но содержат всегда большие или меньшие количества $\text{Cd}_2\text{Cl}_2\text{S}$, $\text{Cd}_2(\text{SO}_4)\text{S}$ ¹⁾ и т. п., в зависимости от концентрации кислоты.

Сернистый кадмий нерастворим в сернистых щелочах (отличие от мышьяка), растворим в большем количестве соляной кислоты, теплой разбавленной азотной кислоте, а также в кипящей разбавленной серной кислоте (1 : 5). (отличие от меди).

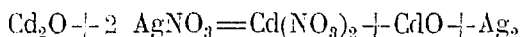
6. Сернистый аммоний выделяет из аммиачного раствора коллоидальный желтый сернистый кадмий, легко проходящий через фильтр. Присутствие концентрированного раствора какой-нибудь соли препятствует этому (сравн. стр. 131).

¹⁾ Сульфохлориды и сульфосернокислые соли кадмия никогда не превращаются целиком в сернистый кадмий при действии сернистого водорода. Поэтому часто рекомендуемое количественное определение кадмия в виде CdS не удается.

Реакции сухим путем.

Кадмиевые соединения, нагретые на угле с содой, дают бурый налет окиси кадмия.

При нагревании в верхнем восстановительном пламени Бунзеновской горелки соединения окиси кадмия восстанавливаются до металла, который легко улетучивается и снова сгорает в верхнем окислительном пламени в окись; ее можно получить в виде бурого налета на наружной глазурированной стороне фарфоровой чашки. К этой окиси всегда примешано немного закиси кадмия, легко восстанавливающей окись серебра до металла. Поэтому, если смочить налет окиси кадмия раствором азотнокислого серебра, то появится сине-черное окрашивание от выделившегося серебра:



Эта реакция весьма чувствительна.

Для испытания сероводородного осадка на кадмий посредством этой реакции необходимо испытуемую пробу предварительно обжечь в верхнем окислительном пламени и затем уж поступать так, как выше описано.

Отделение ртути, свинца, меди, висмута и кадмия от предыдущих групп и друг от друга.

Для отделения этих металлов от предыдущих раствор подкисляют азотной кислотой ¹⁾ (на 100 ж. с. раствора 10—15 ж. с. двуормальной кислоты) и на холоду насыщают сероводородом, после чего разбавляют водою в количестве, равном имеющейся уже жидкости ²⁾ снова пропускают сероводород до насыщения, фильтруют и промывают водою, содержащей сероводород.

Полученный таким путем осадок содержит ртуть, свинец, медь, висмут и кадмий в виде сернистых соединений, которые отделяются и открываются по таблице V, стр. 165.

Фильтрат от сероводородного осадка содержит металлы предшествовавших групп.

Далее следуют металлы, осаждающиеся из кислого раствора сероводородом, сернистые соединения которых представляют собою ангид-

¹⁾ Азотная кислота для подкисления применяется только в присутствии свинца, что узнается по предварительному испытанию; в противном случае, всегда предпочтительнее применение соляной или серной кислоты (см. стр. 7. § 3). Столь большое количество кислоты необходимо для того, чтобы воспрепятствовать одновременному осаждению цинка. В присутствии большого количества меди и малого количества цинка последний весь осаждается сероводородом в виде сернистого соединения из растворов, слабо подкисленных минеральной кислотой; напротив, он не осаждается, когда кислоты много. По осаждению же всей меди в виде сернистой цинк больше не выделяется, если на разбавленный водою раствор продолжать действовать сероводородом.

²⁾ Вышеупомянутое разбавление водою безусловно необходимо, так как, в противном случае, кадмий иногда не осаждается и переходит при фильтровании сероводородного осадка в фильтрат. От прибавления к последнему сернистого аммония кадмий может осесть вместе с металлами III группы. При указанном же разбавлении водою весь кадмий осаждается в виде сернистого кадмия.

Таблица V.

Отделение друг от друга ртути, свинца, меди, висмута и кадмия.

Полученные посредством сероводорода сернистые соединения (HgS , PbS , CuS , Bi_2S_3 и CdS) обрабатывают в фарфоровой чашке азотной кислотой уд. веса 1.2 и нагревают; растворяются все сернистые соединения, за исключением сернистой ртути. Фильтруют и промывают водою.

Осадок (HgS)	Раствор [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$]		
<p>Растворяют в царской водке, выпаривают почти досуха, приливают воды и отфильтровывают от выделившейся серы.</p>	<p>Выпаривают до небольшого объема, прибавляют несколько кубических сантиметров разбавленной серной кислоты ¹⁾, выпаривают до выделения паров серной кислоты, разбавляют по охлаждению малым ²⁾ количеством воды и фильтруют.</p>		
<p>К фильтрату прибавляют хлористого олова; белый осадок Hg_2Cl_2, делающийся серым от дальнейшего прибавления SnCl_2, указывает на присутствие ртути.</p>	Осадок PbSO_4)	Раствор [CuSO_4 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, CdSO_4]	<p>Раствор пересыщают аммиаком и фильтруют: Осадок (BiSO_4OH) Раствор ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$)</p>
<p>Образование белого осадка PbSO_4 указывает на присутствие свинца. Контрольное испытание посредством обугленной с содой палочки конкое металлическое зерно, растворимое в азотной кислоте — признак свинца.</p>	<p>Белый осадок BiSO_4OH при правильной работе ³⁾ указывает на присутствие висмута. Наличие последнего необходимо, однако, всегда доказать поверочной реакцией. Для этого промытый осадок растворяют в небольшом количестве HCl и к раствору приливают щелочный раствор ступня калия. Образование черного осадка (металлический висмут) — несомненный признак висмута.</p>		<p>Синяя окраска раствора — признак меди. Приливают KCN до обесцвечивания и пропускают H_2S; желтый осадок указывает на присутствие кадмия. Контролируют посредством реакции в пламени. Для этой цели небольшое количество промытого осадка осторожно обжигают на асбестовом волокне в верхнем окислительном пламени для получения на фарфоровой чашке окисного налета (стр. 163). Переход бурого налета при смачивании азотнокислым серебром в сине-черный служит признаком кадмия.</p>

¹⁾ Когда много свинца, то белый осадок PbSO_4 образуется тотчас при прибавлении разбавленной H_2SO_4 , к азотнокислому раствору. Когда же мало свинца, то осадок образуется только по удалении азотной кислоты путем выпаривания с серной и по разбавлении затем малым количеством воды (см. стр. 149).

²⁾ Не следует прибавлять слишком большое количество воды, так как может образоваться осадок основи. серноокислого висмута (стр. 150).

³⁾ Часто образуется белый или бурый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если первоначальное вещество содержало эти тела и сероводородный осадок недостаточно был промыт.

риды сульфокислот и растворимы поэтому в сернистых щелочах с образованием сульфо-солей.

Сюда принадлежат мышьяк, сурьма, олово (золото, платина, вольфрам, молибден, ванадий, селен и теллур).

Мышьяк = As. Ат. вес = 75.0.

Уд. вес = 5.73.

Мышьяк очень распространен в природе; в небольших количествах его встречают почти во всех сернистых соединениях, в том числе в цинковых обманках и пиритах; поэтому почти во всяком продажном цинке и неочищенной серной кислоте находится мышьяк.

В самородном состоянии мышьяк встречается в форме почковидных масс; в виде кислородного соединения, мышьяковистого ангидрида (As_2O_3), кристаллизующегося или в правильной системе, как мышьяковый цвет или в моносимметрической системе, как клаудетит; ангидрид мышьяковистой кислоты, следовательно, диморфен.

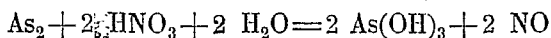
Далее укажем еще на миметезит $[(AsO_4)_3Pb_3Cl]$, гексагональной системы, изоморфный с апатитом, пироморфитом и ванадинитом.

Важнейшие соединения мышьяка, встречающиеся в природе, это его сернистые соединения, сульфосоли и мышьяковистые металлы: реальгар (As_2S_2), моносимметрической с.; аурипигмент (As_2S_3), моносимметрической с.; мышьяковый колчедан (миспикель) $Fe(AsS)_2$, ромбической с.; никкелли ($NiAs$), ромбоэдри гексагональной с.; мышьяковистое железо (лёллингит) ($FeAs_2$) ромбической с.; шейсовый кобальт $[(CoNiFe)As_2]$ правильной с.; светлая мышьяково-серебряная обманка $As(SAg)_3$, ромбоэдри гексагональной с.

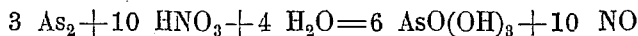
Металлический мышьяк представляет собою хрупкое тело серо-стального цвета. При нагревании он возгоняется, распространяя характерный чесночный запах. Ничтожнейшие следы мышьяка могут быть узнаны по этому запаху. Молекула мышьяка, как и фосфора, состоит из 4-х атомов (As_4).

Растворители. В соляной кислоте мышьяк нерастворим, легко растворим в азотной кислоте и царской водке.

При растворении в разбавленной азотной кислоте образуется мышьяковистая кислота:

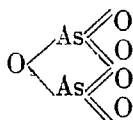
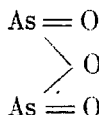


Концентрированная азотная кислота и царская водка растворяют мышьяк с образованием мышьяковой кислоты:



Мышьяк, ближайший аналог азота и фосфора, подобно последним, образует с кислородом два окисла:

трехокись мышьяка и пятиокись мышьяка



играющих почти всегда роль кислотных ангидридов.

А. Соединения As₂O₃.

Трехокись мышьяка получается при горении мышьяка на воздухе в виде белых, с алмазным блеском октаэдров правильной системы.

Пары трехоксида мышьяка при медленном охлаждении затвердевают, образуя аморфное стекло (мышьяковое стекло), которое постепенно переходит в кристаллическое видоизменение, становясь белым и непрозрачным (фарфоровидным).

Трехокись мышьяка известна в трех различных видоизменениях:

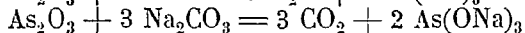
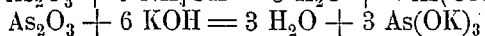
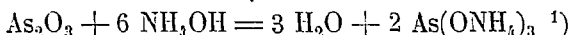
1. трехокись мышьяка правильной системы (ядовитая мука),
2. моносимметрическая трехокись мышьяка,
3. аморфная, стекловидная трехокись мышьяка.

Кристаллическая модификация трудно растворима в воде (80 ч. холодной воды растворяют 1 ч. мышьяковистого ангидрида), аморфная стекловидная—значительно легче (25 ч. холодной воды растворяют 1 ч. мышьяковистого ангидрида).

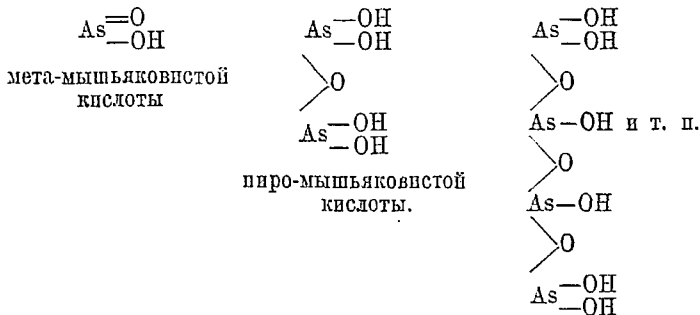
При обработке мышьяковистого ангидрида (ядовитой муки) водою, последняя его не смачивает; он частью плавает на ней подобно муке; это свойство часто помогает обнаружить его присутствие.

В соляной кислоте он растворяется довольно легко, особенно при нагревании, и выделяется при охлаждении раствора в безводном состоянии в виде красивых кристаллов.

В качестве кислотного ангидрида трехокись мышьяка легко растворяется в щелочах с образованием легко растворимых солей мышьяковистой кислоты, называемых арсенитами,

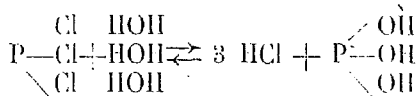
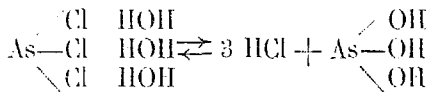


1) Трехметаллические арсениты, производные трехосновной орто-мышьяковистой кислоты $\text{As} \begin{matrix} \text{—OH} \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \end{matrix}$, большею частью непостоянны; хорошо известна только серебряная соль $\text{As}(\text{OAg})_3$; арсениты щелочных металлов являются производными:



Свободная мышьяковистая кислота $As(OH)_3$ не была изолирована; как весьма слабая кислота, она, подобно угольной кислоте, легко распадается на воду и ангидрид.

Мышьяк соединяется непосредственно с хлором, подобно фосфору, образуя $AsCl_3$ (треххлористый мышьяк), который, как хлорангидрид мышьяковистой кислоты, обладает такими же свойствами, что и соответственное соединение фосфора PCl_3 . Он представляет собою бесцветную кипящую при $134^\circ C$ жидкость, которая, как и все хлорангидриды кислот, количественно расщепляется гидролитически водою:

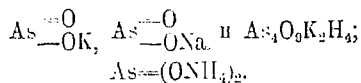


Поэтому водный раствор треххлористого мышьяка содержит, как и разбавленный солянокислый раствор трехокиси, мышьяк в виде мышьяковистой кислоты. С увеличением концентрации хлористого водорода увеличивается количество треххлористого мышьяка, и в очень концентрированной хлористоводородной кислоте весь мышьяк находится в виде треххлористого соединения. Если такой раствор мышьяковистой кислоты в концентрированной соляной кислоте нагреть, то выделяется треххлористый мышьяк. При одновременном пропускании хлористоводородного газа, чем достигается наивысшая концентрация хлористого водорода, легко удастся выделить весь мышьяк из раствора в виде летучего треххлористого мышьяка. При выпаривании солянокислого раствора мышьяковистой кислоты всегда теряется мышьяк; при малых количествах мышьяка последний может при этом весь улетучиваться. При выпаривании же солянокислого раствора мышьяковистой кислоты потери в мышьяке не происходят.

Реакции мышьяковистой кислоты мокрым путем.

Растворимость мышьяковистокислых солей: щелочные соли мышьяковистой кислоты растворимы в воде, остальные же соли в воде нерастворимы, но растворимы в кислотах.

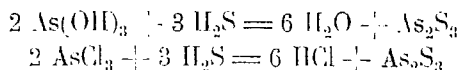
Из солей натрия и калия известны только мета-мышьяковистые и дву-металлические соли последней кислоты:



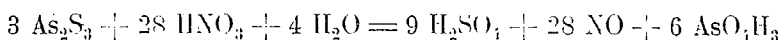
Из солей аммония только $\left. \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad | \\ \text{As} \text{---} \end{array} \right\} (\text{NH}_4)_2$ (пиро-мышьяковистокислый аммоний).

Соли: $\text{As} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{---} \end{array} \text{OK}, \quad \text{As} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{---} \end{array} \text{ONa}$ в водном растворе относятся точно так же, как $\text{As} \begin{array}{l} \text{---OH} \\ \text{---OH} \\ \text{---OK} \end{array}$ и $\text{As} \begin{array}{l} \text{---OH} \\ \text{---OH} \\ \text{---ONa} \end{array}$, а в щелочном, как трехметаллические соли орто-мышьяковистой кислоты: $\text{As}(\text{OK})_3$.

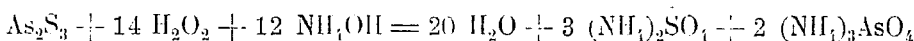
1. Сероводород осаждает из кислых растворов желтый хлопьевидный трехсернистый мышьяк:



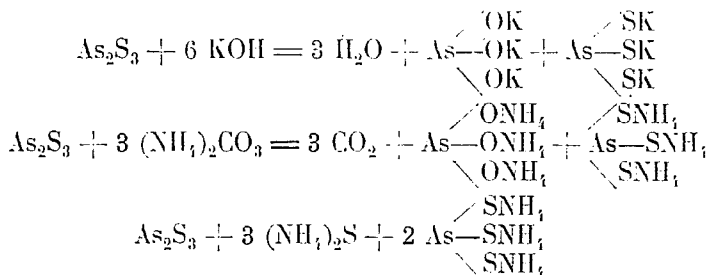
Трехсернистый мышьяк совсем не растворяется в соляной кислоте, он не растворяется даже при кипячении в достаточно концентрированной (1 : 1) соляной кислоте ¹⁾. Концентрированная азотная кислота окисляет его в мышьяковую и серную кислоты:



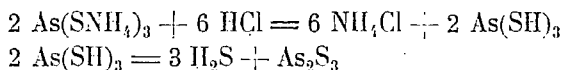
Еще легче он растворяется в аммиачном растворе перекиси водорода:



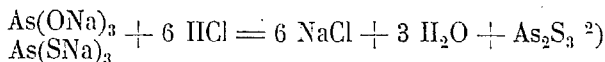
Далее, трехсернистый мышьяк растворяется в щелочах, углекислом аммонии и сернистых щелочах:



Подобно тому, как кислота $\text{As}(\text{OH})_3$ может считаться производной ангидрида As_2O_3 , точно так же и сульфомышьяковистая кислота $\text{As}(\text{SH})_3$ может быть рассматриваема, как производное сульфюангидрида As_2S_3 . Сульфюомышьяковистая кислота в свободном состоянии не существует, существуют только ее соли. При подкислении последних кислота освобождается, но она тотчас отщепляет H_2S и выделяется нерастворимый сульфюангидрид:



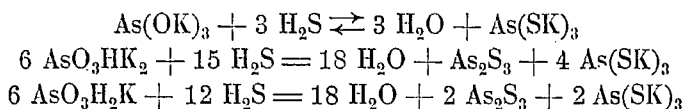
При действии кислот на смесь сульфюомышьяковистой кислоты и мышьяковистой солей также осаждается трехсернистый мышьяк:



¹⁾ При продолжительном нагревании с совершенно концентрированной соляной кислотой трехсернистый мышьяк постепенно разлагается на летучий треххлористый мышьяк и H_2S . См. В. В. 30, стр. 1649 (1897).

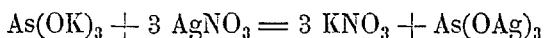
²⁾ Полное осаждение возможно только в разбавленных растворах: из концентрированного раствора улетучивается постоянно H_2S и для полноты осаждения мышьяка в виде сернистого соединения необходимо дополнительное пропускание H_2S . Zeitschr. f. anal. Ch. XL, стр. 589 (1901).

Способность мышьяка образовывать сульфосоли служит причиной того явления, что сероводород из водных растворов трехметаллических щелочных солей мышьяковистой кислоты не выделяет никакого осадка, а в растворах одно-и двуметаллических солей производит частичное осаждение:

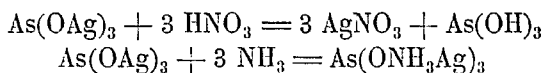


Поэтому, чтобы воспрепятствовать образованию растворимых сульфосолей при выделении мышьяка из растворов в виде трехсернистого соединения, необходимо всегда достаточное подкисление раствора.

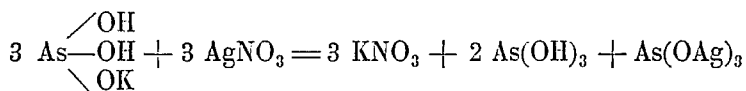
2. Азотнокислое серебро выделяет из нейтральных растворов мышьяковистокислых солей желтый осадок серебряной соли ортомышьяковистой кислоты (отличие от мышьяковой кислоты):



растворимый в азотной кислоте и аммиаке:

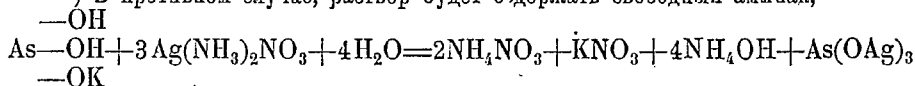


Нормальные или орто-мышьяковистокислые соли неизвестны в твердом состоянии; известны только мета-и пиро-мышьяковистокислые соли (см. примеч. стр. 167), обладающие в водном растворе свойствами кислых солей орто-мышьяковистой кислоты. Поэтому азотнокислое серебро не дает полного осаждения в водных растворах одно-и двуметаллических солей:



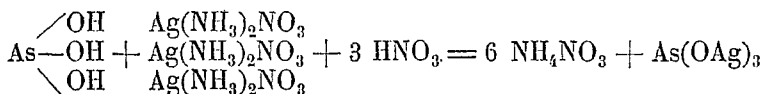
Чтобы осаждение было количественным, необходимо прибавление какой-либо щелочи, лучше всего аммиака. Но так как раствор мышьяковистокислой соли уже имеет щелочную реакцию, то очень трудно избежать при нейтрализации прибавления избытка щелочи. При желании же добиться полноты осаждения (в чем обыкновенно нужды нет, потому что уже по окраске полученного осадка можно решить, имеем ли мы дело с мышьяковистокислой или мышьяковокислой солью), поступают следующим образом. К раствору азотнокислого серебра прибавляют по каплям аммиак до растворения образовавшегося осадка окиси серебра. Приготовленный таким путем раствор, содержащий $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$, может служить для полного осаждения мышьяка; предварительно только необходимо раствор мышьяковистокислой соли слабо подкислить ¹⁾ азот-

¹⁾ В противном случае, раствор будет содержать свободный аммиак,



вследствие чего часть мышьяковистокислого серебра растворится.

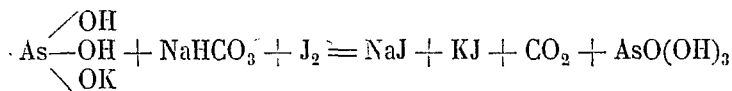
ной кислотой. Такой аммиачный раствор серебра может быть прибавлен в избытке без опасения:



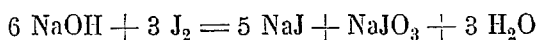
Если испытанию на мышьяковистую кислоту подлежит содержащий хлористое соединение раствор, то последний подкисляют азотной кислотой и прибавляют избыток азотнокислого серебра, вследствие чего вся соляная кислота выделится в виде хлористого серебра, которое отфильтровывают. К фильтрату, содержащему мышьяковистую кислоту и избыток азотнокислого серебра, осторожно приливают разбавленный аммиак так, чтобы не происходило смешения обеих жидкостей: на границе соприкосновения обеих жидкостей образуется желтое кольцо мышьяковистокислого серебра. Эта реакция очень чувствительна.

3. Хлористый магний не образует никакого осадка в разбавленных растворах мышьяковистокислых солей в присутствии аммиака (отличие от мышьяковокислых солей).

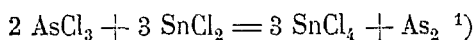
4. Иодный раствор обесцвечивается мышьяковистой кислотой, окисляющейся при этом в мышьяковую кислоту; реакция протекает количественно только в строго нейтральном растворе, напр., в присутствии двууглекислой щелочи:



Как указано, раствор делают нейтральным посредством двууглекислого натра, но не соды или едкого натра, так как последние также обесцвечивают иод:



5. Хлористое олово (реакция **Bettendorff'a**). От прибавления к концентрированной соляной кислоте нескольких капель раствора, содержащего мышьяковистую кислоту, и затем $\frac{1}{2}$ ж. с. концентрированной соляной кислоты, насыщенной хлористым оловом, жидкость быстро буреет и, спустя некоторое время, выделяется черный осадок металлического мышьяка. Нагревание ускоряет реакцию. Разбавленный водный раствор мышьяковистой кислоты этой реакции не дает. В концентрированной соляной кислоте мышьяк находится в виде треххлористого соединения, и только последнее восстанавливается хлористым оловом, но не мышьяковистая кислота:

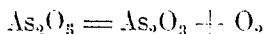


В. Соединения мышьякового ангидрида.

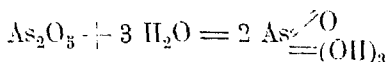
Мышьяковый ангидрид, получающийся путем накаливания мышьяковой кислоты, представляет собою белое плавкое вещество,

¹⁾ О другом способе производства этого вещества см. *de Jong. Z. f. anal. Ch.* 1902, стр. 598.

которое при сильном накаливании переходит в мышьяковистый ангидрид:



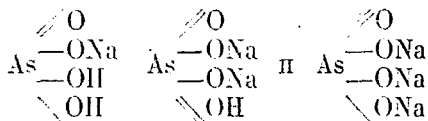
В воде мышьяковый ангидрид значительно растворяется, образуя мышьяковую кислоту:



Мышьяковая кислота в твердом состоянии была получена в виде ромбических призм состава $2 \text{ AsO}(\text{OH})_3 \text{ — } \text{H}_2\text{O}$. При 100° она теряет воду, оставляя орто-мышьяковую кислоту $\text{AsO}(\text{OH})_3$ в виде кристаллического порошка.

При умеренном накаливании мышьяковой кислоты от последней отщепляется вода и образуется пиро-мышьяковая кислота $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4$, которая при дальнейшем нагревании в свою очередь терлет воду, переходя в мета-мышьяковую кислоту AsO_3H . В этом отношении — полная аналогия с фосфорной кислотой. Мета- и пиромышьяковая кислоты при растворении в воде быстро присоединяют последнюю и переходят в орто-мышьяковую кислоту.

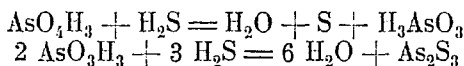
Подобно орто-фосфорной кислоте, мышьяковая кислота дает (арсениаты) одну-две- и трехметаллические соли:



Растворимость. Щелочные соли мышьяковой кислоты растворяются в воде, прочие соли в воде нерастворимы, но легко растворимы в кислотах.

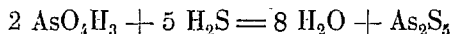
Реакции мокрым путем.

1. Сероводород. При пропускании сероводорода в холодный, умеренно-кислый раствор мышьяковой кислоты жидкость долгое время остается прозрачной; но постепенно она мутнеет, так как мышьяковая кислота, с выделением серы, восстанавливается в мышьяковистую кислоту, которая уже затем быстро осаждается в виде трехсернистого мышьяка:



При нагревании реакция протекает значительно быстрее, а вследствие этого происходит и более быстрое образование осадка трехсернистого мышьяка.

В присутствии большого количества концентрированной соляной кислоты и при быстром пропускании сероводорода на холоду весь мышьяк быстро выделяется в виде пятисернистого мышьяка:

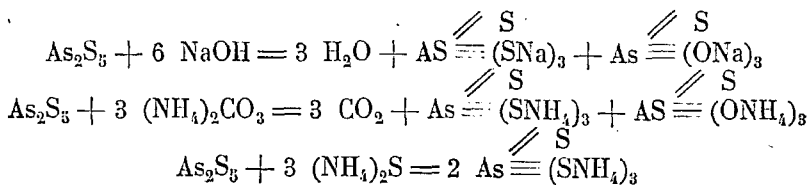


При действии сероводорода на нагретый концентрированный солянокислый раствор осаждается смесь из пяти- и трехсернистого мышьяка.

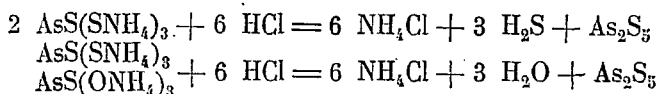
Такое своеобразное отношение может быть объяснено, если допустить существование в концентрированном солянокислом растворе пятихлористого мышьяка ¹⁾, который не восстанавливается сероводородом и поэтому дает пятисернистое соединение, между тем как от прибавления воды хлористый мышьяк переходит в мышьяковую кислоту, восстанавливаемую сероводородом и дающую трехсернистое соединение.

Поэтому, для быстрого осаждения мышьяка из раствора мышьяковой кислоты посредством сероводорода в присутствии небольшого количества кислоты, сначала восстанавливают мышьяковую кислоту путем кипячения с сернистой кислотой и затем, удалив избыток последней кипячением же, пропускают сероводород; образование осадка трехсернистого мышьяка происходит при этом тотчас.

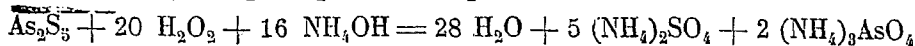
Пятисернистый мышьяк, подобно трехсернистому, совершенно нерастворим в кипящей соляной кислоте (1 : 1), легко растворим в едких и сернистых щелочах и углекислом аммонии:



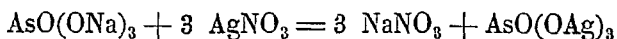
При подкислении этих растворов пятисернистый мышьяк снова выпадает:



Дымящая азотная кислота окисляет пятисернистый мышьяк в серную и мышьяковую кислоты; тот же результат и при действии аммиачного раствора перекиси водорода:

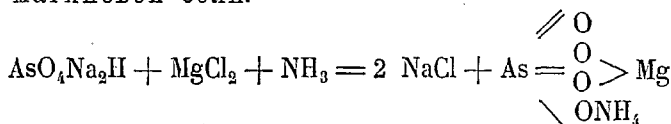


2. Азотносеребряная соль осаждает из нейтральных растворов мышьяковокислого серебра шоколадно-бурого цвета (отличие от мышьяковистой и фосфорной кислот):



осадок растворим в кислотах и аммиаке.

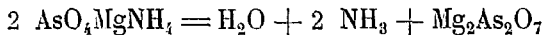
3. Хлористый магний выделяет в присутствии хлористого аммония и аммиака белый кристаллический осадок мышьяковокислой аммонийно-магниевои соли:



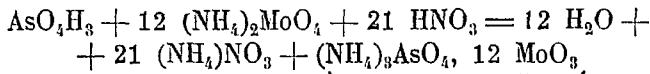
¹⁾ Пятихлористый мышьяк еще не был изолирован; возможно, однако, что он существует в солянокислом растворе. В таком случае реакции образования пятисернистого мышьяка должна протекать по следующей схеме:



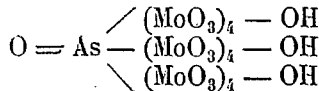
Этот осадок почти нерастворим в воде, содержащей аммиак, и поэтому приведенной реакцией пользуются для количественного отделения мышьяка. При прокаливании он переходит в пиро-мышьяковокислый магний:



4. Молибденовокислый аммоний, прилитый в большом избытке, выделяет из азотнокислого раствора при температуре кипения желтый кристаллический осадок мышьяково-молибденового аммония:



Мышьяковая кислота образует, подобно фосфорной, с молибденовой кислотой трехосновную комплексную мышьяково-молибденовую кислоту, нижеследующей структуры:



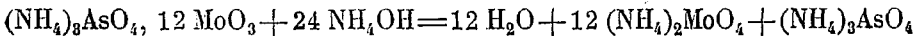
Эта трехосновная кислота растворима в азотной кислоте, аммиачная и кальциевая ее соли, наоборот, нерастворимы.

Применяемый в качестве реактива раствор молибденовокислого аммония готовится следующим образом: растворяют 150 гр. продажного молибденовокислого аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4 \text{H}_2\text{O}]$ в 1 литре дистиллированной воды и полученный раствор вливают в литр азотной кислоты уд. веса 1.2, причем сначала выпадающая белая молибденовая кислота растворяется затем в азотной кислоте, образуя прозрачную жидкость.

От прибавления к такому раствору мышьяковой кислоты получается вначале растворимая мышьяково-молибденовая кислота, которая тотчас вступает в обменное разложение с азотнокислым аммонием (образовавшимся из молибденовокислого аммония), причем образуется нерастворимая в кислотах аммонийная соль мышьяково-молибденовой кислоты.

Эта аммонийная соль растворяется, однако, в мышьяковокислых солях щелочных металлов с образованием других комплексных более богатых мышьяком кислот, аммонийные соли которых в азотной кислоте растворимы. Поэтому для осаждения мышьяковой кислоты необходим всегда большой избыток молибденовокислого аммония ¹⁾.

Мышьяково-молибденовокислый аммоний растворяется также легко в щелочах и аммиаке:



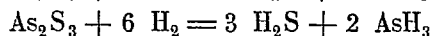
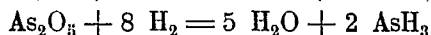
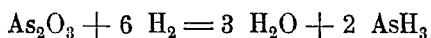
из получающегося раствора мышьяковая кислота осаждается посредством хлористого магния в виде белого кристаллического осадка мышьяковокислой аммонийно-магниевого соли.

¹⁾ Чувствительность реакции значительно увеличивается от прибавления концентрированного раствора азотнокислого аммония.

Фосфорная кислота, как мы позже увидим, относится к магнмевым солям и молибденовокислному аммонно точно так же, как и мышьяковая кислота. Поэтому, при одновременном присутствии в растворе фосфорной и мышьяковой кислот, сначала осаждают мышьяк сероводородом в виде сернистого соединения, фильтруют и окисляют сернистый мышьяк дымящей азотной кислотой в мышьяковую кислоту. Образование осадка в таком растворе посредством молибденовокислого аммония может быть теперь вызвано исключительно мышьяковой кислотой; получающийся же желтый осадок от прибавления молибденовокислого аммония к фильтрату от сернистого мышьяка, по удалении сероводорода, указывает на присутствие фосфорной кислоты.

C. Реакции, общие для соединений мышьяковистого и мышьякового ангидрида.

I. Реакция на мышьяк Берцелиуса-Марша ¹⁾. Все мышьяковые соединения в кислом растворе восстанавливаются водородом в момент выделения в мышьяковистый водород AsH_3 :



Восстановление сернистых соединений мышьяка совершается медленно, окислов же—даже при обыкновенной температуре быстро. В качестве восстановителя применяют цинк с серной кислотой.

Образующийся *весьма* ядовитый бесцветный мышьяковистый водород обладает одним свойством, которое дает нам возможность с уверенностью открывать ничтожнейшие следы мышьяка, а именно до 0.0007 мгр. Дело в том, что при пропускании через накаленную, наполненную водородом, стеклянную трубку мышьяковистого водорода последний разлагается на водород и металлический мышьяк, который отлагается на стенках трубки позади и близко от нагреваемой части ее в виде буро-черного зеркала.

Эта реакция необычайно чувствительна и должна производиться с величайшей осторожностью. Так как почти все реактивы, особенно продажные цинк и серная кислота, часто содержат незначительные следы мышьяка, то при применении их для способа Берцелиуса-Марша постоянно обнаруживалось бы присутствие мышьяка даже в том случае, когда исследуемый предмет был бы совершенно свободен от этого тела.

Способ Берцелиуса-Марша применяется тогда, когда речь идет о нахождении таких малых количеств мышьяка, которые уже не поддаются определению при помощи вышеприведенных реактивов.

При исследованиях в случае отравления и для открытия мышьяка в обоях исключительно применяется способ Берцелиуса-Марша; поэтому мы поговорим о нем несколько подробнее, так как для успешного выполнения этой реакции необходимо всесторонне ознакомиться с образованием и свойствами мышьяковистого водорода.

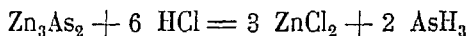
¹⁾ J. J. Berzelius, Lehrbuch d. Chemie. 5 Aufl. Bd. II, стр. 264.

Образование и свойства мышьяковистого водорода.

а) Образование. Мышьяковистый водород, как уже было указано, получается путем восстановления мышьяковых соединений водородом в момент его выделения. Для получения водорода применяют чистый цинк и чистую серную кислоту. При пользовании другими металлами и кислотами, как, напр., оловом и соляной кислотой, железом и серной кислотой, мышьяковые соединения, хотя также восстанавливаются в мышьяковистый водород, но часть их, именно при применении железа, превращается всегда в твердый мышьяковистый водород, остающийся в колбе, в которой производят восстановление, и поэтому ускользающий от определения. Олово и соляная кислота восстанавливают кислородные соединения мышьяка при обыкновенной температуре, но восстановление это крайне несовершенно ¹⁾, между тем как цинк и серная кислота доводят эту реакцию при обыкновенной температуре до конца. Химически чистый цинк почти не растворяется в химически чистой разбавленной серной кислоте и поэтому для ускорения реакции обыкновенно прибавляли платиновые обрезки или каплю платинохлористоводородной кислоты, благодаря этому образовывалась гальваническая пара, и растворение совершалось быстро. Но это не рекомендуется, так как мышьяковистый водород, полученный электролитическим путем, всегда содержит твердый мышьяковистый водород. (Bernstein. Jnaug. Dissert. Rostock, 1870.)

Водород в момент выделения также легко восстанавливает As, As₂O₃, As₂O₅ и As₂S₅ в щелочном растворе в мышьяковистый водород; так, напр., восстановление производят амальгамой натрия, алюминием или сплавом Devarda в едком кали. Реакция восстановления протекает очень быстро, и мышьяковистый водород может быть открыт посредством реакции Gutzeit'а (см. стр. 182) в несколько минут. Присутствие органических веществ препятствует реакции; 3 ж. см. мочи, в которой был растворен 1 mgr. As₂O₃, не показывали и следов мышьяковистого водорода после обработки в течение нескольких часов сплавом Devarda и едким кали. В таких случаях органическое вещество должно быть разрушено путем выпаривания с азотной, а затем серной кислотами.

Мышьяковистый водород получается также путем растворения некоторых мышьяковистых металлов в соляной или серной кислоте:

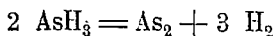


Напомню еще, что некоторые плесневые грибки, а именно *Penicillium brevicaulis*, обладают способностью образовывать летучие мышьяковистые соединения, отличающиеся чесночным запахом, если только питательная среда содержит хотя бы следы мышьяка. Zentralbl. 1902, I, стр. 1245.

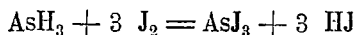
¹⁾ Так, Vanino (Z. f. angew. Ch. 1902, стр. 827) посредством олова и соляной кислоты при обыкновенной температуре не мог определять количества меньше 2 mgr. As₂O₅; не поддавался также определению даже в присутствии платины количества меньше $\frac{1}{10}$ mgr.

Мышьяковистые соединения железа с трудом поддаются действию кислот, но в присутствии избытка железа выделяют, вследствие образования водорода, большое количество газообразного и твердого мышьяковистого водорода; поэтому сернистое железо, содержащее мышьяк, при действии кислот выделяет всегда сероводород, содержащий мышьяк.

б) Свойства. Мышьяковистый водород представляет собою бесцветный, с неприятным запахом, чрезвычайно ядовитый газ, который при нагревании без доступа воздуха разлагается на мышьяк и водород:



При нагревании на воздухе он сгорает в воду и мышьяковистый ангидрид. Иод в твердом состоянии превращает его в иодистый мышьяк с образованием иодистого водорода:



Эта реакция происходит при пропускании мышьяковистого водорода через кристаллический иод. Этим свойством пользуются для отделения сероводорода от мышьяковистого водорода, так как первый не действует на твердый иод, но только на водные растворы его. Сероводород не реагирует с мышьяковистым водородом при обыкновенной температуре, но действует на него, начиная от 230°C, причем образуются сернистый мышьяк и водород.

Мышьяковистый водород есть сильный восстановитель: серебряные соли восстанавливаются им до металла (см. стр. 182).

Определение мышьяка по способу Марша-Берцелиуса.

Для этого целесообразно пользоваться аппаратом, представленным на рис. 11 и описанным G. Lockemann'ом¹⁾.

В колбу К, емкостью приблизительно в 100—150 к. см., бросают 3—4 гр. зернистого, содержащего медь цинка²⁾ и вливают около 20 к. см. не содержащей мышьяка серной кислоты (1 объем серной кислоты, уд. веса 1·82+8 объемов воды). Тотчас начинается сильное, равномерное выделение водорода, и через 20 минут воздух вполне вытеснен из аппарата. Затем зажигают выделяющийся из В водород, причем пламя достигает 2—3 мм. вышины. Во время всего опыта следят за тем, чтобы пламя сохраняло эту величину; если бы оно увеличилось, то колбу К охлаждают, ставя ее в холодную воду, при уменьшении же пламени увеличивают последнее, приливая в колбу немного серной кислоты или ставя ее в теплую воду.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, стр. 427 и 491.

²⁾ Lockemann советует лишь слабо покрывать цинк медью. Наблюдение же E. Heßli в лаборатории Цюрихского Политехникума показали, что выделение газа значительно более равномерно, если пользоваться цинком, содержащим медь. Такой цинк легко получить путем сплавления около 20 гр. цинка в гессенском тигле с очень малым количеством имеющейся в продаже так называемой «природной меди С» («Naturkupfer С») и выливания расплавленной массы в холодную воду. Замечательно, что цинк, содержащий медь, не удерживает мышьяковистого водорода, как это бывает в присутствии платины. См. стр. 176.

Перед каждым опытом необходимо убеждаться, что применяемые реактивы (цинк и серная кислота) не содержат мышьяка. Для этого обернутую в медную проволочную сетку трубку из тугоплавкого стекла, диаметром в 5 мм., оттянутую в капилляр, диаметром в 1·5—2 мм., нагревают у В. Если через 20 минут не появится мышьяковое зеркало в узком капилляре, справа от места нагревания, то это служит признаком чистоты реактивов, и лишь теперь приступают к испытанию исследуемого вещества на мышьяк.

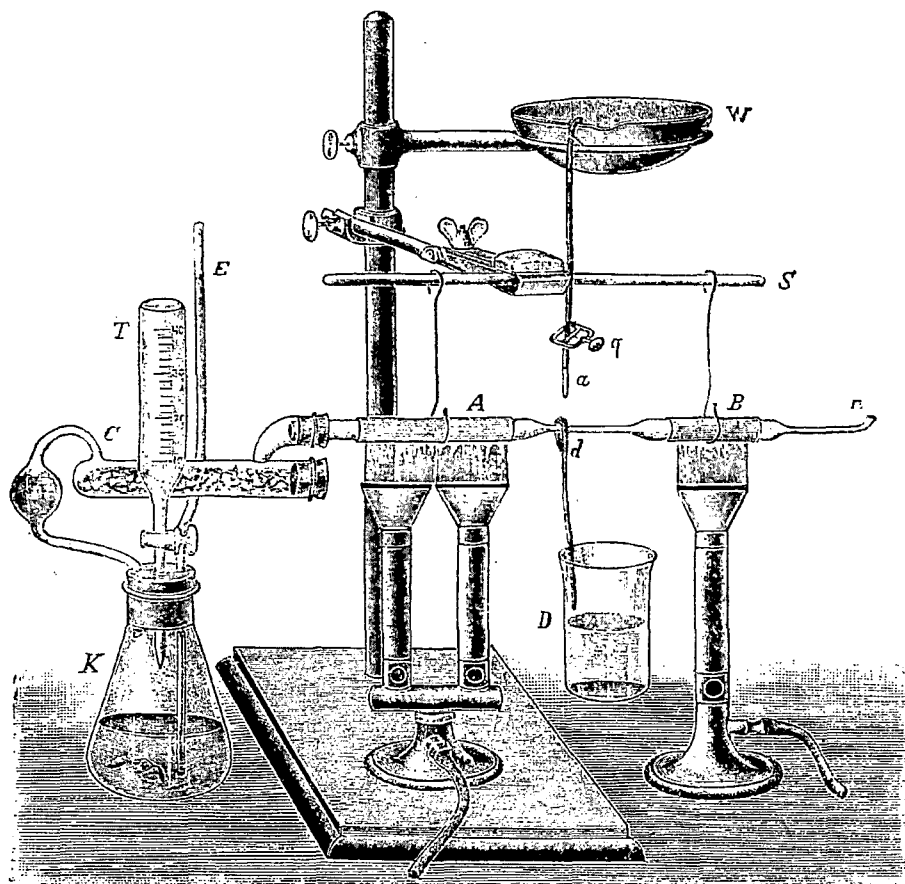


Рис. 11.

Исследуемый на мышьяк раствор, содержащий серную кислоту, не должен содержать органических веществ, сульфидов, хлоридов, нитратов или других окисляющих веществ. Зажегши под А обе горелки и накалив трубку до темнокрасного каления, в колбу для разложения К вливают через воронку Т, снабженную делениями, либо всю исследуемую жидкость, либо лишь часть ее, смотря по тому, подозревается ли присутствие большого или малого количества мышьяка. Выделяющийся

из колбы газ проходит через сушильную трубку С., выполненную кристаллическим хлористым кальцием¹⁾, и попадает в накалившую трубку А, в которой мышьяковистый водород количественно разлагается на водород и мышьяк. Последний выделяется в капилляре в виде зеркала. Чтобы сделать границы образующегося мышьякового зеркала по возможности резкими, на трубку навешивают ламповый фитиль d, на который постоянно капает вода из чашки W, снабженной каучуковой трубкой a с зажимом g.

Через 25 минут, если только не было слишком больших количеств мышьяка, весь мышьяк вытеснен, и количество его может быть очень точно определено путем сравнения полученного зеркала с зеркалами, приготовленными из определенных количеств мышьяка.

Примечание. Если не нагревать трубки А, а только зажечь выходящий из b газ и в пламя внести холодную фарфоровую чашку, то на последней в присутствии мышьяка образуется бурое мышьяковое пятно, тотчас исчезающее при смачивании свежим раствором хлорноватистокислого натрия (отлично от сурьмы).

В таком виде испытание на мышьяк впервые было произведено James Marsch'em (Edinb. new. Philos. Journ. 1886, стр. 229 и Rep. f. d. Pharm. 1887. Bd. IX, стр. 220) и по его имени оно называется **реакцией Марша на мышьяк**.

По охлаждении трубки часть ее с полученным зеркалом отрезают справа и слева от последнего и производят нижеследующий контрольный опыт. Мышьяковое зеркало находится в маленькой с обеих сторон открытой трубке (рис. 12). Последнюю в наклонном положении вносят в маленькое пламя; так как воздух проходит через трубку, то мышьяк сгорит в мышьяковистый ангидрид, распространяющий характерный чесночный запах, ясно чувствуемый у широкого отверстия трубки уже в присутствии $\frac{1}{100}$ мгр., мышьяковистого ангидрида. По охлаждении трубки трехокись мышьяка осаждается в a в виде октаэдров с алмазным блеском, которые можно распознать при помощи луны, а часто даже и невооруженным глазом.

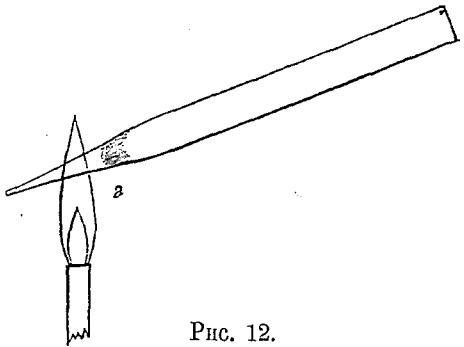


Рис. 12.

Этих трех данных — металлическое зеркало, чесночный запах при сгорании его и образование октаэдров с алмазным блеском — достаточно, чтобы с уверенностью заключить о присутствии мышьяка. Но чем больше доказательств, тем надежнее результат. Обнаружив, таким образом, октаэдры, запаивают тонкий конец трубки и вливают в нее посредством капиллярной трубки 1—2 капли концентрированной

¹⁾ Lockett (loc. cit.) показал, что газ не следует сушить зерненым хлористым кальцием, заключенным между двумя пробками из хлопчатобумажной или стеклянной ваты, так как эти пористые вещества окклюдруют заметные количества мышьяковистого водорода.

чистой соляной кислоты, смачивают ею кристаллы мышьяковистого ангидрида, прибавляют 6—10 ж. с. дистиллированной воды и пропускают сероводород, причем образуется трехсернистый мышьяк.

Сероводород лучше всего получать из раствора сернистого натрия посредством разбавленной серной кислоты, притекающей к нему, как указано на рис. 13. В верхней части пробирки находится кусок ваты, препятствующей брызгам жидкости попадать в мышьяковый раствор.

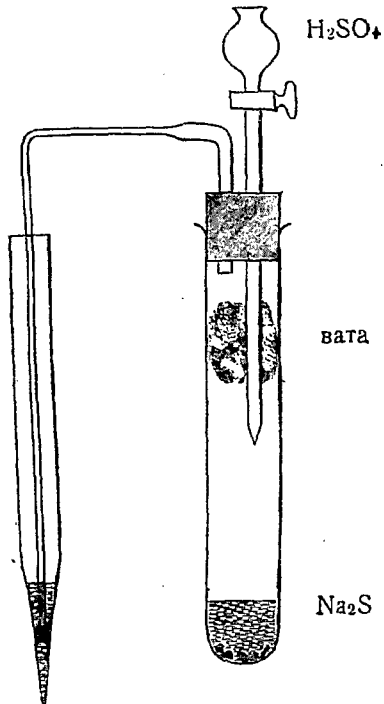


Рис. 13.

Как на пример практического применения этого способа, мы укажем на весьма часто встречающийся случай определения мышьяка в обоях и т. п. Об этом определении мы поговорим подробнее. Редко встречаются обои, которые не содержали бы ничтожных следов мышьяка. Обыкновенно определяют на определенной площади обоев, например, на одном квадратном метре. Но количество мышьяка, содержащегося в таких предметах, бывает настолько ничтожно, что взвешивание зеркала делается немислимым. Поэтому, по предложению С. R. Sanger'a (Amer. Ac. of Arts and Sciences, Bd. XXVI, стр. 24), из известных количеств мышьяка готовят целый ряд зеркал, которые служат в качестве шкалы, и устанавливают количество мышьяка в исследуемом предмете путем сравнения полученного при опыте зеркала с зеркалами шкалы.

Прежде всего необходимо извлечь без потери мышьяк из обоев, что производится следующим образом. Точно отмеренный квадратный дециметр обоев разрезают на маленькие куски, переносят их в небольшую фарфоровую глазурованную чашку, приливают 1—5 ж. с. м. концентрированной серной кислоты (уд. в. 1·82), в которой было прибавлено $\frac{1}{30}$ ее объема концен. азотной кислоты, и перемешивают короткой, толстой стеклянной палочкой, отчего бумага или ткань впитает в себя кислоту. Затем нагревают при постоянном помешивании на небольшом пламени до тех пор, пока весь материал совершенно не обуглится и не начнет крошиться. При этом происходит обильное выделение паров серной кислоты. По охлаждении прибавляют около 5 ж. с. м. воды, раздавливают обугленную массу стеклянной палочкой, кипятят для удаления образовавшегося сернистого ангидрида и горячую жидкость фильтруют, пользуясь водяным насосом (тромпой). Для этого лучше всего применять взвешенную, емкостью в 25—30 ж. с. м., пробирку с боковой трубкой. По окончании фильтрации промывают небольшими порциями горячей воды до тех пор, пока пробирка не наполнится

жидкостью. После этого взвешивают ее вместе с фильтратом и, вычтя из полученного результата вес пробирки, получают вес фильтрата¹⁾. Во время этой операции аппарат Марша приводится в готовность и освобождается от воздуха.

После этого вливают в колбу К через воронку Т несколько капель фильтрата. Если через 3—4 минуты зеркало не появляется, то вливают $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ фильтрата; в случае непооявления теперь зеркала по истечении 5 минут вливают в колбу остальную часть фильтрата. Поступать таким образом необходимо для того, чтобы избежать слишком толстых налетов мышьяка, сильно затрудняющих оценку количества мышьяка. Через 25 минут отложение всего мышьяка закончено, если только он не превышает 0.05 мгр. мышьяковистого ангидрида. Если при пользовании только частью фильтрата, спустя 15 минут, получается зеркало, отвечающее этому количеству, то остатка фильтрата не приливают, а аппарат оставляют в действии еще в течение 10 минут, затем гасят пламя и охлаждают в токе водорода. Полученное зеркало, для определения его веса, сравнивают с нижеуказанной шкалой и взвешивают остаток фильтрата²⁾, чтобы определить вес той части его, которая была употреблена для опыта.

При достаточном количестве материала опыт производят вторично с новой трубкой.

Считаю уместным привести здесь для пояснения результаты некоторых определений такого рода:

Величина обоев, взятых для опыта в см. ²	Вес экстракта.	Вес взятого для опыта экстракта.	Вес полученного зеркала.	Общее количество As ₂ O ₃ в экстракте.	Мгр. As ₂ O ₃ в м ²
100	31.63	31.63	0	0	0
100	30.11	10.23	0.015	0.044	4.4
		9.87	0.013	0.040	4.0
100	28.72	8.32	0.045	0.155	15.5
		7.53	0.042	0.163	16.3
50	30.22	2.64	0.015	0.172	34.4
		3.22	0.020	0.188	37.4

Сравнение зеркал производят лучше всего в проходящем свете.

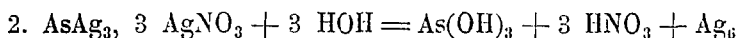
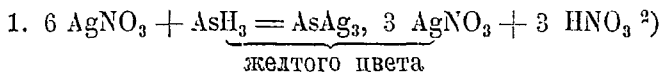
Нормальные зеркала готовят следующим образом: 0.1 гр. чистого сублимированного мышьяковистого ангидрида растворяют в малом количестве углекислого натра, подкисляют разбавленной серной кислотой и разбавляют водой до 1 литра. 10 % см. этого раствора, 1 % см. которого содержит 0.1 мгр. As₂O₃, разбавляют до 1 литра и таким образом получают раствор, в 1 % см. которого содержится 0.001 мгр. As₂O₃. Посредством пипетки с малыми делениями отмеряют 0.5, 1, 2, 3, 4 и 5 % см. последнего раствора и по порядку вливают в маршевый аппарат для получения соответственных зеркал. При

¹⁾ Вместо веса фильтрата можно определить его объем.

²⁾ Или измеряют его объем.

этом следует готовить для каждой пробы по два зеркала, так как они не всегда совершенно одинаковы. Зеркала эти довольно долго сохраняются в темноте, от света же они бледнеют. Трубки оставляют открытыми. Зеркала, запаиваемые в трубки, наполненные водородом, сохраняются не так долго.

2. Открытие мышьяка по способу Gutzeit'a¹⁾ основано на отношении мышьяковистого водорода к концентрированному раствору азотнокислого серебра (1 : 1) (по Eidenbenz'у лучше пользоваться азотнокислым серебром в твердом виде). Сначала азотнокислое серебро окрашивается в желтый, а затем в черный цвет; при этом происходят следующие реакции:



Опыт производят следующим образом: в небольшую пробирку (рис. 14) вносят незначительное количество испытуемого вещества, прибавляют зернышко не содержащего мышьяка цинка, обливают все разбавленной серной кислотой и вставляют в верхнюю часть пробирки кусочек ваты, служащей фильтром. Отверстие пробирки покрывают куском фильтровальной бумаги и кладут на нее кристалл азотнокислого серебра.

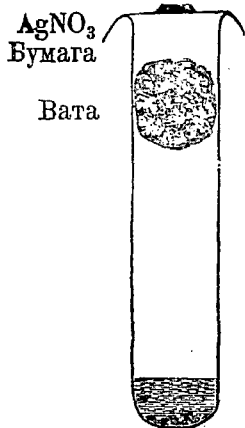
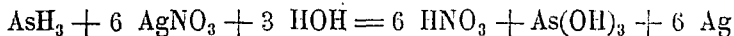


Рис. 14.

В присутствии мышьяка азотнокислое серебро окрашивается в желтый и затем тотчас в черный цвет.

Эта реакция, часто применяемая для быстрого испытания продажных кислот на мышьяк, не так надежна, как способ Bettendorff'a (стр. 171), потому что фосфористый²⁾ и сурьмянистый водород дают с азотнокислым серебром совершенно аналогичные реакции, между тем как хлористым оловом они не восстанавливаются.

При действии мышьяковистого водорода на разбавленный раствор азотнокислого серебра не происходит образование желтого соединения $\text{AsAg}_2, 3 \text{AgNO}_3$, потому что оно тотчас разлагается водою:



Эта реакция протекает вполне количественно только при условии нейтрализации образовавшейся азотной кислоты аммиаком.

Отфильтровав выделившееся серебро и прилив к фильтрату по стенке пробирки аммиака так, чтобы обе жидкости не смешивались, мы получим желтое кольцо мышьяковистокислого серебра.

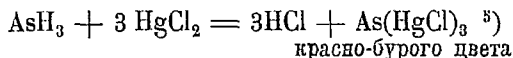
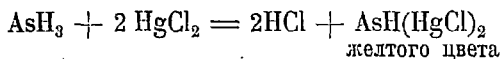
¹⁾ Pharm. Ztg. 1879, стр. 263.

²⁾ В. В. 19 (1883), стр. 2435.

³⁾ Продажный цинк часто содержит незначительные количества фосфора.

Первоначальная реакция Gutzeit'a видоизменена Flückiger'ом¹⁾ и Lehmann'ом²⁾; хотя эта модифицированная реакция менее чувствительна, тем не менее она заслуживает полного внимания.

Flückiger и Lehmann действуют мышьяковистым водородом не на азотнокислое серебро, а на бумагу, пропитанную хлорной ртутью³⁾, причем последняя окрашивается в желтый цвет от малого количества и в красно-бурый от большого количества мышьяковистого водорода⁴⁾:



Характерна для этих мышьяковистых соединений их нерастворимость в 80%-ном алкоголе.

Сурьмянистый водород в незначительном количестве не дает никакой окраски, напротив, в несколько большем количестве он образует растворимое в алкоголе бурое пятно.

Поэтому, когда имеется на-ряду с мышьяковистым водородом и сурьмянистый, присутствие первого узнается путем погружения вырезанного пятна в 80%-ный алкоголь, причем в течение непродолжительного времени бурое сурьмяное пятно исчезает и явственно проявляется желтое пятно мышьяка. Но в присутствии большого количества сурьмянистого водорода образуется серо-черное пятно, которое при обработке алкоголем уже не исчезает, и в этом случае открытие мышьяка становится невозможным.

3. Способ Reinsch'a⁵⁾ очень удобен, хотя не так чувствителен, как предыдущие.

При погружении в солянокислый раствор мышьяковистой кислоты блестящей медной полоски, последняя окрашивается в серый цвет, вследствие выделения мышьяка и образования мышьяковистой меди состава As_2Cu_2 .

Из концентрированных растворов мышьяк выделяется уже на холоду, из разбавленных—лишь при нагревании. В присутствии большого количества мышьяка серая мышьяковистая медь отслаивается от меди. Так как сурьма из своих растворов также выделяется медью, то присутствие мышьяка в серой массе должно быть еще подтверждено реакцией сухим путем. Мышьяковая кислота также восстанавливается медью, но только при нагревании.

Реакцию Reinsch'a часто применяют для открытия мышьяка в обоях. Нарезанные куски обоев обливают соляной кислотой (1:2) и нагревают вместе с кусочком блестящей медной пластинки; образующееся при этом серое окрашивание меди указывает на присутствие мышьяка.

¹⁾ Arch. d. Pharm. (3) 27 (1889).

²⁾ Pharm. Ztg. Berlin 36 (1892).

³⁾ Для приготовления хлорно-ртутной бумаги фильтровальную бумагу смачивают алкогольным раствором хлорной ртути, дают алкоголю испариться и повторяют этот прием 4—5 раз

⁴⁾ August Cotthelf. J. Soc. Chem. Ind. 22 (1903), стр. 191.

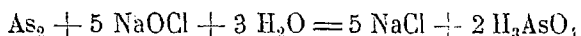
⁵⁾ Кроме этих соединений, существуют еще: $\text{AsH}_2(\text{HgCl})$ и As_2Hg_3 . См. А. Partheil. Arch. f. Pharm. 237, стр. 121.

⁶⁾ J. prakt. Ch. 24 (1841), стр. 244.

Реакции сухим путем.

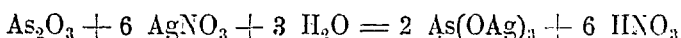
Металлический мышьяк сгорает, распространяя чесночный запах. Все соединения мышьяка, смешанные с содой и накаленные на угле, распространяют этот запах.

Кислородные соединения мышьяка легко восстанавливаются в верхнем восстановительном пламени до металла. Если непосредственно над пробой держать наполненную холодной водой фарфоровую, снаружи глазурированную чашку, то пары металла конденсируются на ней, образуя буро-черный налет, который при смачивании хлорноватистой кислотой натрием тотчас исчезает; причем мышьяк окисляется в мышьяковую кислоту:



Держа фарфоровую чашку не непосредственно над восстановительным пламенем, а над верхним окислительным пламенем, мы получим окисный налет, так как пары мышьяка, сгорая с синевато-белым пламенем, образуют мышьяковистый ангидрид, осаждающийся на чашке.

Этот налет, смоченный раствором азотнокислого серебра, дает при действии на него паров аммиака $\text{As}(\text{OAg})_3$, окрашенное в цвет яичного желтка. Окраска исчезает от прибавления большего количества аммиака (отличие от сурьмы):



Действие паров аммиака необходимо для нейтрализации образовавшейся азотной кислоты, растворяющей мышьяковистокислосое серебро.

Сурьма = Sb. Ат. вес = 120·2.

Уд. вес = 6·7—6·8. Т. пл. = 625°C. Т. кип. = около 1450°C.

Местонахождение. Сурьма в самородном состоянии встречается в природе редко; однако, в последнее время в Австралии найдены значительные количества этого металла. Важнейшие соединения ее так же, как и мышьяка,—сернистые соединения. Стибнит (сурьмяный блеск) (Sb_2S_3) , кристаллизующийся в ромбической системе, встречается особенно красивым в Японии. Интересна также сурьмя-



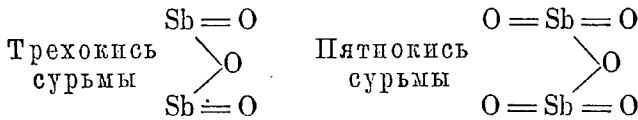
ная обманка $\left. \begin{array}{l} \text{Sb} = \text{S} \\ \text{O} \\ \text{Sb} = \text{S} \end{array} \right\}$ или сероокись сурьмы, тело, часто образующееся при анализе.

Из кислородных соединений назовем диморфную трехокись сурьмы, кристаллизующуюся в виде сепармонтиита в правильной системе и в ромбической системе в виде валентинита. Далее, сурьма встречается в многочисленных сульфосолях, из которых можно указать на трехосновную сульфосеребряную соль сурьмы или темную серебряную руду $\text{Sb}(\text{SAg})_3$.

Сурьма представляет собою серебристобелый хрупкий металл. На воздухе она легко сгорает в трехокись сурьмы. Растворителем для

сурьмы является царская водка, превращающая ее в хлористую сурьму. Азотная кислота действует на сурьму, образуя трехокись Sb_2O_3 и пятиокись сурьмы Sb_2O_5 , растворяющиеся немного в концентрированной кислоте, но нерастворимые в разбавленной кислоте.

Сурьма образует три окисла:



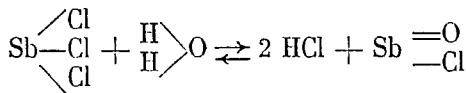
и четырехокись сурьмы Sb_2O_4 , которая может быть рассматриваема, как сурьмянокислый антимонил, совершенно индифферентное тело, состава $Sb = \overset{=O}{O} = O$ ($SbO =$ антимонил). Трехокись сурьмы обла-

дает амфотерными, преимущественно основными, свойствами, между тем как пятиокись — более характером кислотного ангидрида.

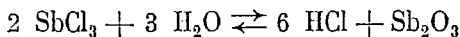
А. Соединения трехокиси сурьмы.

При сгорании металла на воздухе получается трехокись сурьмы, которая при более сильном накаливании при доступе воздуха переходит в индифферентную Sb_2O_4 .

Концентрированная соляная кислота растворяет трехокись с образованием треххлористой сурьмы, которая, как и хлористый висмут, водой превращается в основные соли; состав последних зависит от массы реагирующих друг на друга тел. Так, известна хлорокись $Sb = \overset{O}{Cl}$, образующаяся по уравнению:

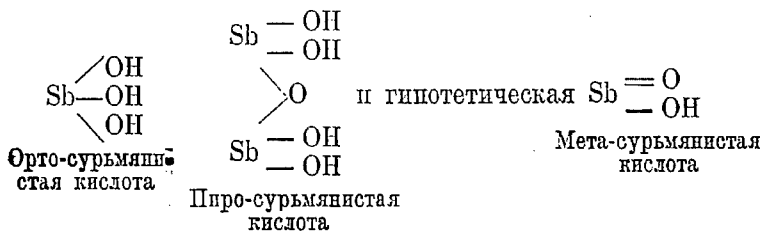


В присутствии большого количества воды получается наряду с хлорокисью еще и окись:

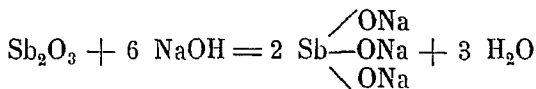


Смесь из хлорокиси и окиси сурьмы называют «альгаротовым порошком» ($Sb_2O_3, 2 SbOCl$).

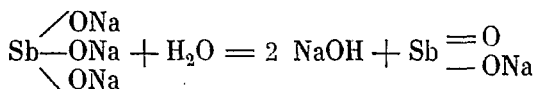
При кипячении с очень большим количеством воды получают только окись. Трехокись сурьмы образует три гидрата, имеющих характер весьма слабых кислот; нам известны:



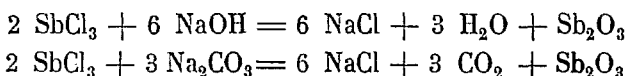
Из солей известны только соли мета-сурьмянистой кислоты. Окись Sb_2O_3 при кипячении с концентрированным раствором едкого натра или кали переходит в раствор, но от прибавления большого количества горячей воды снова выделяется. Если отфильтровать жидкость от осадка, то из фильтрата по охлаждению выделяются пластинки квадратной системы состава $Sb \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{ONa} \end{array} + 3 H_2O$, которые, однако, очень нестойки и на воздухе переходят в углекислый натрий и трехокись сурьмы. При растворении трехоксида сурьмы в крепком растворе щелочи образуется сначала орто-сурьмянистоокислая соль:



которая водой гидролитически расщепляется на едкую щелочь и мета-сурьмянистоокислую соль:



Последняя в присутствии еще большего количества воды окончательно разлагается на трехокись и едкую щелочь; таким образом, при действии едкого натра или раствора соды на треххлористую сурьму происходит полное осаждение Sb_2O_3 :



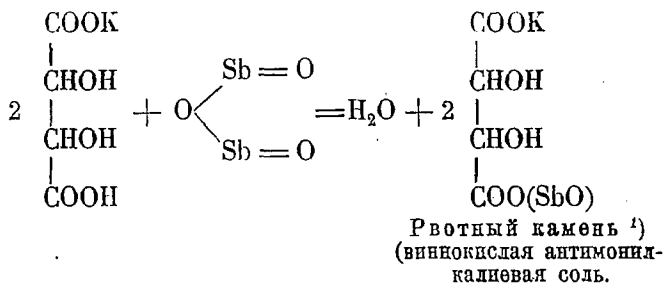
Хлорокись сурьмы $Sb \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{---} \\ Cl \end{array}$ и мета-сурьмянистоокислый натрий $Sb \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{ONa} \end{array}$ содержат, подобно многим другим соединениям, одновалентную группу $Sb \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{---} \end{array}$, называемую антимоном.

Поэтому хлорокись сурьмы может быть рассматриваема, как хлористый антимион, мета-сурьмянистоокислый натрий — как окись натрий-антимиона. Известны также азотноокислый $Sb \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{---} \\ NO_3 \end{array}$ и серноокислый антимион $(SbO)_2SO_4$ ¹⁾. Все эти соединения легко расщепляются водой на кислоты и окись, так что во время хода анализа они почти никогда не встречаются, за исключением хлорокиси сурьмы.

Значительно более стойкими оказываются соединения антимиона некоторых органических кислот, напр., винной кислоты.

Трехокись сурьмы при кипячении с раствором винного камня растворяется, образуя так называемый рвотный камень:

¹⁾ Известны также $Sb_2(SO_4)_3$, *H. Rose*, *Pogg. Ann.* 3, стр. 441, и двойные соли: $Sb_2(SO_4)_2$, $K_2SO_4 - Sb_2(SO_4)_3$, Na_2SO_4 , *A. Guttman*, *Archiv. Pharm.* 236, стр. 477. — *S. Metzger*, *Zeitschr. f. anorg. Ch.* 48 (1906), стр. 140.

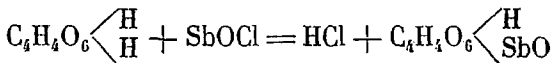
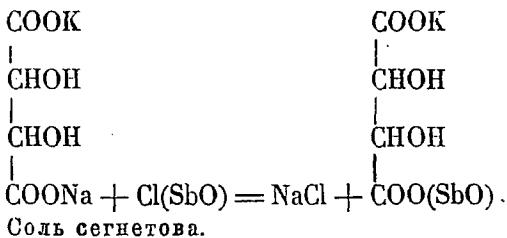


сравнительно легко растворимый в воде:

100 частей воды растворяют при:

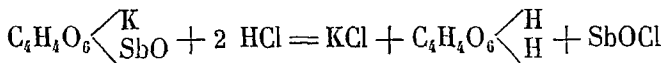
8·7° С	5·26 частей соли.
21° С	7·94 > >
31° С	12·20 > >
50° С	18·18 > >
75° С	31·25 > >

Подобно окиси антимо­нилла (Sb₂O₃), в виннокислых щело­чах рас­т­во­ря­ют­ся все антимо­ниловые соединения с образованием рвотного камня; так, напр., хлористый антимо­нилл легко растворяется в сегнетовой соли, а также и в винной кислоте:

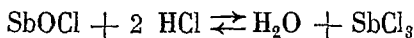


Рвотный камень является важнейшим сурьмянистым препаратом, встречающимся в торговле. Поэтому мы здесь же укажем на некоторые его свойства в отношении к кислотам.

Водный раствор рвотного камня с соляной кислотой дает белый осадок хлорокиси сурьмы;



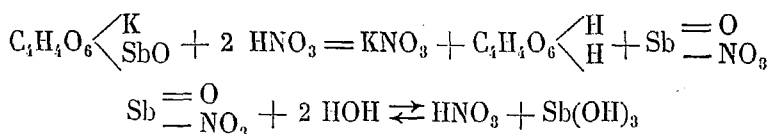
которая в избытке кислоты легко растворяется:



и от прибавления большого количества воды снова выпадает.

¹⁾ Из водного раствора рвотный камень кристаллизуется с $\frac{1}{2}$ частицей воды: $\text{C}_4\text{H}_4\text{K(SbO)O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Серная и азотная кислота осаждают из рвотного камня ортосурьмянистую кислоту, потому что сначала образующиеся соединения антимонита тотчас разлагаются водою.

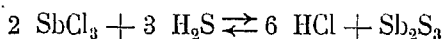


Реакции соединений трехоксида сурьмы мокрым путем.

1. **Вода** осаждают сначала основную соль, переходящую в окись от прибавления большого количества воды.

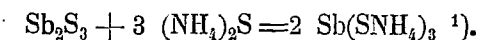
2. **Едкий натр, аммиак и углекислые щелочи** осаждают аморфный гидрат окиси.

3. **Сероводород** осаждают из не очень кислых растворов хлопьевидный оранжево-красный осадок трехсернистой сурьмы:

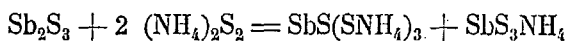


Как показывает уравнение, трехсернистая сурьма растворима в соляной кислоте, очень легко в концентрированной кислоте (1 : 1) (отличие от мышьяка); поэтому при осаждении сурьмы сероводородом необходимо позаботиться о сильном разбавлении раствора. Если имеется солянокислый раствор хлористой сурьмы, то разбавление водою производят не тотчас, так как может выделиться хлорокись, но сначала пропускают некоторое время сероводород, разбавляют затем водою и снова пропускают сероводород до насыщения. Несоблюдение этого правила часто влечет за собою то явление, что при фильтровании трехсернистой сурьмы, выделенной из очень кислого раствора, фильтрат, сначала совсем прозрачный, мутнеет от соприкосновения с водою (напр., во влажном стакане). Вторичное фильтрование дает тот же результат. В таких случаях необходимо пред вторичным фильтрованием сильно разбавить водою.

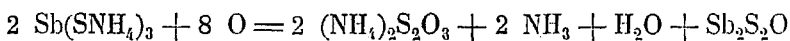
Трехсернистая сурьма растворима в сернистом аммонии с образованием сульфосолей:



При пользовании желтым сернистым аммонием образуются аммониевые соли сульфосурьмяной кислоты:

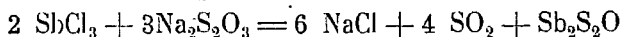


При долгом кипячении на воздухе сульфо-сурьмянистокислого аммония часто выделяется красная сероокись сурьмы:



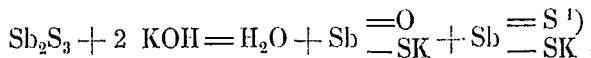
¹⁾ Эта трехаммониевая сульфосоль не была изолирована; известна только в твердом состоянии однометаллическая соль $\text{Sb} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SNH}_4 \end{array}$. В растворе, особенно в присутствии большого количества сернистого аммония, во всяком случае находится ион $\text{SbS}_3 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$

При кипячении треххлористой сурьмы с серноватистокислым натрием также получается сероокись:

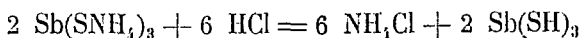


которая при нагревании с сернистым аммонием снова растворяется, образуя сульфосоль.

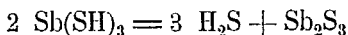
Трехсернистая сурьма растворяется также в едком кали или патре с образованием сульфо- и окисульфосолей:



Сульфосоли разлагаются кислотами, причем осаждается трехсернистая сурьма и выделяется сероводород:



а непостоянная сульфосоль распадается дальше:



Из раствора сернистой сурьмы в едком кали снова выделяется Sb_2S_3 при прибавлении кислоты:



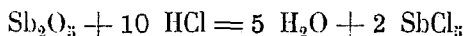
4. Цинк осаждает из соединений сурьмы металлическую сурьму. Для этого в солянокислый раствор сурьмы, находящийся на платиновой пластинке, погружают кусочек цинковой пластинки так, чтобы оба металла соприкасались. Сурьма при этом выделяется на платине в виде черного пятна, не исчезающего при удалении цинка (отличие от олова).

5. Иодистый калий не выделяет при действии на него соединения трехоксида сурьмы свободного иода (отличие от пятиоксида сурьмы).

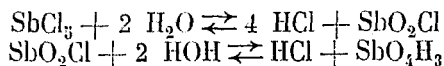
В. Соединения пятиоксида сурьмы.

Пятиокись сурьмы Sb_2O_5 образуется в виде желтого порошка при окислении сурьмы концентрированной азотной кислотой и слабом накаливании полученного продукта реакции (сурьмяной кислоты). При сильном прокаливании она теряет кислород и переходит в весьма устойчивый сурьмянокислый антимонил Sb_2O_4 .

Пятиокись растворяется в концентрированной соляной кислоте, образуя пятихлористую сурьму:



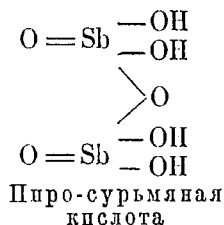
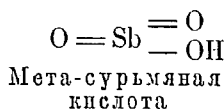
От прибавления к этому раствору воды образуется сначала белый осадок хлорокиси сурьмы SbO_2Cl , которая при нагревании с большим количеством воды переходит легко в сурьмяную кислоту:



¹⁾ Часто встречается указание, что при растворении Sb_2S_3 в едком кали образуется смесь из сульфо- и окисоли. Это вряд ли возможно, так как сурьмянисто-кислые щелочи легко расщепляются водой на едкое кали и гидрат окиси, причем последняя выделяется. Вышеприведенный раствор может быть очень сильно разбавлен водой без помутнения, следовательно, он не содержит сурьмянисто-кислой соли.

Винная кислота препятствует осаждению водою пятихлористой сурьмы, потому что получающаяся при этом также хлорокись, как и SbOCl (стр. 176) растворима в винной кислоте.

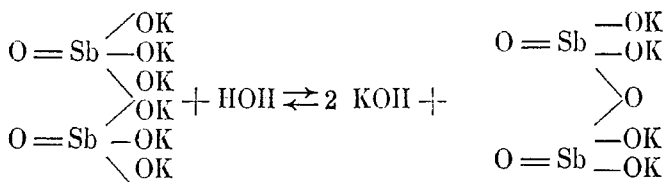
Пятиокись сурьмы представляет собою кислотный ангидрид, от которого производятся следующие три кислоты:



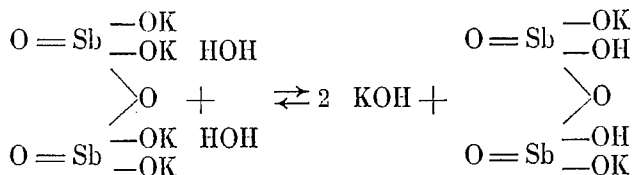
Все они получены. Из солей их известны, главным образом, мета-шипросурьмянокислые соли. Трехметаллические соли орто-сурьмяной кислоты неизвестны, но известна однометаллическая соль. Все сурьмянокислые соли, как соли весьма слабых кислот, очень непостоянны и разлагаются водою.

При сплавлении пятиокиси сурьмы с большим количеством едкого кали получают сплав, содержащий, во всяком случае, трехметаллическую соль орто-сурьмяной кислоты. Если сплав растворить в малом количестве воды и дать раствору кристаллизаться, то образуются бородавчатые расплывающиеся кристаллы пиро-сурьмянокислого калия $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Получающаяся вначале ортосоль разлагается водою следующим образом:



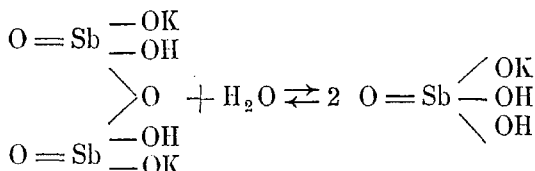
Эта расплывающаяся соль при действии на нее большого количества холодной воды или, что еще быстрее, при непродолжительном кипячении ее с малым количеством воды постепенно превращается в кислую соль с отщеплением КОН:



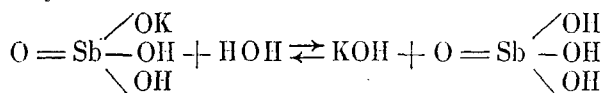
Образующаяся соль представляет собою зернистый, в холодной воде трудно растворимый порошок ¹⁾, значительно растворяющийся в воде при 40—50°. Раствором этим мы пользуемся для пробы на натрий, так как натриевая соль значительно труднее растворима, чем соль калия.

¹⁾ Зернистая соль имеет состав $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6 \text{H}_2\text{O}$.

Зернистая калиевая соль при продолжительном кипячении с большим количеством воды постепенно присоединяет воду и переходит в легко растворимую монометаллическую соль орто-сурьмяной кислоты:



которая при выпаривании раствора получается в виде гуммиобразной массы состава $2 \text{KH}_2\text{SbO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, распадающейся при продолжительном кипячении водного раствора на КОН и аморфную орто-сурьмяную кислоту:



Все сурьмянокислые соли разлагаются кислотами, выделяя аморфную сурьмяную кислоту.

Гуммиобразная однометаллическая соль дает с натриевыми солями аморфный осадок, лишь постепенно делающийся кристаллическим, между тем как калиевая соль пиро-сурьмяной кислоты тотчас образует кристаллический осадок.

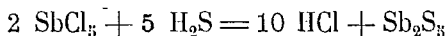
Для приготовления чувствительного реактива на натрий поступают следующим образом:

Продажную сурьмянокалиевую соль, часто с значительной примесью сурьмянистокислой соли, кипятят с концентрированной азотной кислотой до исчезновения красных паров; кислоту затем сливают, промывают водою декантированием нерастворившуюся тяжелую порошкообразную сурьмяную кислоту, после чего кипятят несколько минут с двунормальным раствором едкого кали. Таким путем получают зернистую кислую калиевую соль в совершенно чистом виде. По охлаждении взбалтывают ¹⁾ и затем фильтруют. Полученный фильтрат тотчас реагирует с каплей нормального раствора какой-нибудь натривой соли.

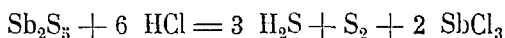
Реакции соединений пятиокси сурьмы мокрым путем.

Следует употреблять раствор очищенного сурьмянокислого калия в соляной кислоте.

1 Сероводород осаждает из умеренно кислых растворов оранжево-красную пятисернистую сурьму:

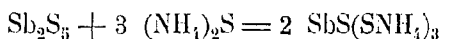


Пятисернистая сурьма растворяется в крепкой соляной кислоте с выделением сероводорода, образованием треххлористой сурьмы и отделением серы:

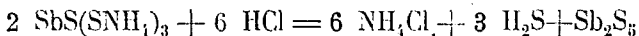


¹⁾ Пиро-сурьмянокислый калий легко образует пересыщенные растворы.

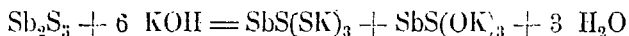
Она, подобно трехсернистой сурьме, растворяется в сернистых щелочах, но не в углекислом аммонии. При обработке сернистыми щелочами образуются сульфосоли:



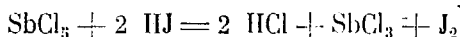
разлагающиеся кислотами с выделением сероводорода и осаждением пятисернистой сурьмы:



В щелочах пятисернистая сурьма растворяется с образованием сульфо-и оксульфосоли:

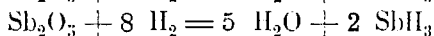
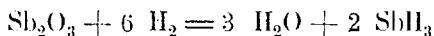


2. Иодистый водород восстанавливает соединения пятиокисной сурьмы в кислом растворе в соединения трехокиси сурьмы с выделением иода:



(Отличие от трехокиси сурьмы).

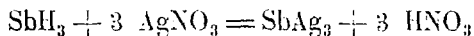
3. Водород в момент выделения. При действии водорода в момент выделения на какое-нибудь соединение сурьмы, безразлично, будет ли последнее трех- или пятиокисным, получается сурьмянистый водород:



Сурьмянистый водород, выделенный в приборе Marsh'a (см. стр. 178), будучи пропущен через накаленную трубку, образует, подобно мышьяковистому водороду, зеркальный налет металлической сурьмы. Но так как сурьмянистый водород значительно менее устойчив, чем соответственное мышьяковое соединение, то он разлагается при более низкой температуре: сурьмяное зеркало часто получается уже перед нагреваемым местом (отличие от мышьяка).

Выделяющийся из Маршевого прибора сурьмянистый водород, будучи зажжен, горит бледно-зеленым пламенем в воду и трехокись сурьмы. Если держать крышку фарфорового тигля непосредственно над выходным для газа отверстием, то на крышке образуется металлически-блестящее сурьмяное пятно, не исчезающее при смачивании хлорноватокислым натрием (отличие от мышьяка).

При действии сурьмянистого водорода на раствор азотнокислого серебра ¹⁾ образуется черный осадок сурьмянистого серебра:



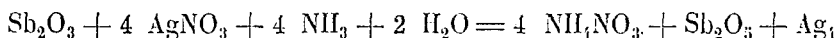
Реакции сурьмы сухим путем.

Соединения сурьмы окрашивают пламя в бледный, зеленовато-белый цвет. Накаленные с содой на угле они дают хрупкий металлический королек, окаймленный белым налетом.

Кислородные соединения сурьмы при нагревании в верхнем восстановительном пламени восстанавливаются до металла, который, улету-

¹⁾ Азотнокислое серебро в твердом состоянии окрашивается SbH_3 , как и AsH_3 , сначала в желтый, а затем в черный цвет (см. стр. 182).

чиваясь, сгорает в верхней части пламени в окисел. Его налет на наружной глазурированной поверхности фарфоровой чашки от действия раствора азотнокислого серебра и паров аммиака чернеет вследствие выделившегося металлического серебра:



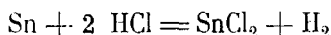
Олово = Sn. Ат. вес = 118.10.

Уд. вес = 7.29. Т. пл. = 232° С. Т. кип. = около 1500° С.

Олово не встречается в самородном состоянии, но почти исключительно в виде двуокиси Sn_2O_4 , а именно в виде оловянного камня (касситерит), кристаллизующегося в квадратной системе, изоморфного с рутилом (Ti_2O_4), цирконом ($\text{SiO}_2, \text{ZrO}_2$) и полианитом (Mn_2O_4).

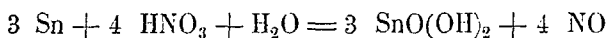
Олово представляет собою серебристо-белый металл, ковкий при обыкновенной температуре. При очень низкой температуре и при температурах, близких к точке плавления, оно, напротив, настолько хрупко, что его можно даже растереть в порошок. Поэтому для приготовления такого порошка олово нагревают в фарфоровой чашке до плавления, снимают с огня и быстро перемешивают пестиком. Оно быстро охлаждается (приблизительно на 200°), становится хрупким и дает весьма тонкий порошок.

Олово растворяется в концентрированной соляной кислоте при нагревании с выделением водорода:



В присутствии платины при низкой температуре растворение совершается значительно быстрее. Разбавленная соляная кислота растворяет его медленно.

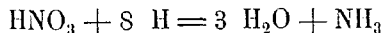
Азотная кислота уд. в. 1.2—1.3 не растворяет олова, но окисляет его в b-оловянную кислоту (мета-оловянную):



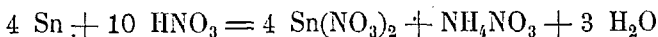
В холодной азотной кислоте металл растворяется медленно без выделения газа, причем образуются азотнокислые соли аммония и закиси олова. Эта реакция протекает в двух фазах: сначала получается азотнокислая соль закиси олова и водород:



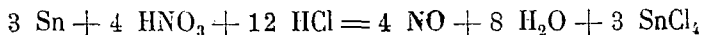
Водород в момент выделения восстанавливает азотную кислоту в аммиак:



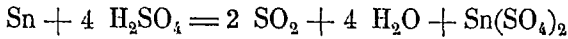
который с избытком кислоты дает азотнокислый аммоний. Вся реакция поэтому может быть изображена следующим уравнением:



В царской водке олово растворяется с образованием хлорного олова:



В разбавленной серной кислоте олово растворяется очень медленно, но легко в горячей, концентрированной кислоте с образованием сернистой соли окиси олова и выделением сернистого ангидрида:



Олово образует два окисла:



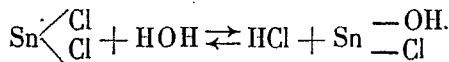
Закись олова окись олова

Оба окисла дают соли, соединения закиси и окиси олова, из которых первые содержат двухвалентное, а вторая — четырехвалентное олово.

А. Соединения закиси олова.

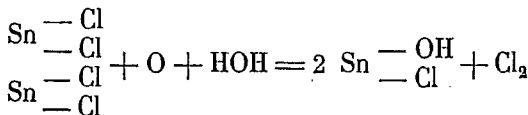
Закись олова, смотря по способу ее приготовления, представляет собою оливковозеленый или черный порошок, переходящий на воздухе, особенно быстро при нагревании, в белую окись олова. Таким свойством обладают все соединения закиси олова. При растворении закиси олова или, что еще лучше, металлического олова в хлористоводородной кислоте получается хлористое олово, самая важная соль закиси олова. Последняя с двумя молекулами кристаллизационной воды ($\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) известна в продаже под названием «оловянной соли».

Свежие кристаллы оловянной соли легко растворяются в малом количестве воды и образуют прозрачную жидкость. Прибавив же больше воды, мы получим сильно помутневший раствор вследствие выделения основной соли:

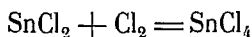


которая легко растворяется в соляной кислоте.

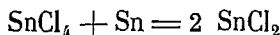
Но и прозрачный концентрированный раствор скоро мутнеет на воздухе вследствие образования той же основной соли с отщеплением хлора:



Хлор, однако, не остается как таковой, но присоединяется к еще неразложившемуся хлористому олову, образуя хлорное олово:



При действии на четыреххлористое олово металлического олова последнее растворяется, причем снова образуется хлористое олово:



Поэтому для сохранения свойств раствора хлористого олова, как такового, к нему прибавляют соляной кислоты, чтобы воспрепятствовать образованию основной соли и металлического

олова, чтобы постоянно образующееся хлорное олово превращалось в хлористое.

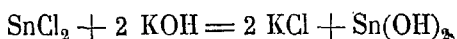
Концентрация подобного раствора постоянно увеличивается, так как металлическое олово постепенно растворяется.

Чтобы концентрация раствора не изменялась, что необходимо только для количественного анализа, солянокислый раствор сохраняют, не прибавляя к нему металлического олова, без доступа воздуха (в атмосфере угольной кислоты).

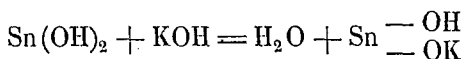
Соединения закиси олова большей частью бесцветны. Закись олова, как уже упомянуто, черного цвета, а сернистое олово — темно-бурого.

Реакции мокрым путем.

1. Едкое кали и натр дают белый студенистый осадок гидрата закиси олова:



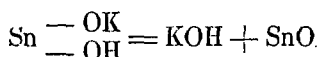
легко растворимого в избытке осадителя с образованием солеобразного соединения, станиита калия:



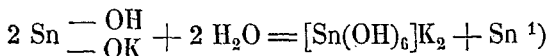
Но и в соляной кислоте гидрат закиси легко растворяется. Он обладает поэтому, подобно аналогичным соединениям цинка, алюминия и хрома, то основным, то кислотным характером.

Щелочной раствор станиитов щелочей иногда может принят чернобурюю или черную окраску, особенно при нагревании или при применении концентрированного раствора едкой щелочи вследствие выделения или металлического олова или закиси олова.

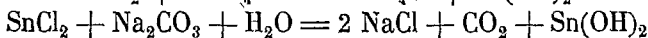
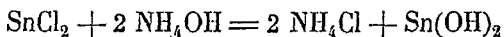
Из разбавленного раствора едкого кали постепенно выделяется после долгого стояния, быстрее при нагревании, черная закись олова:



и из очень разбавленного раствора едкого кали выделяется почти исключительно черный осадок металлического олова:



2. Аммиак и углекислые щелочи осаждают белый гидрат закиси, частью растворимый в избытке осадителя:



3. Сероводород выделяет из не слишком кислого раствора бурый осадок сернистого олова:

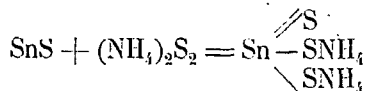


легко растворимого в концентрированной соляной кислоте; поэтому в присутствии большого количества последней сернистое олово не оса-

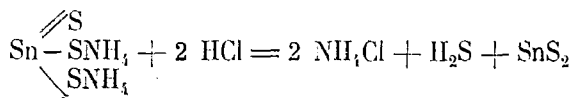
¹⁾ Ditle Compt. rend. 94, стр. 792, 864.

ждается, но при сильном разбавлении водою насыщенного сероводородом раствора происходит полное осаждение.

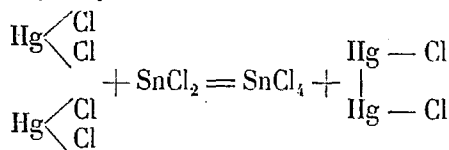
В аммиаке и углекислом аммонии сернистое олово нерастворимо (отличие от мышьяка), а также и в бесцветном сернистом аммонии (отличие от мышьяка и сурьмы), напротив, оно легко растворяется в желтом сернистом аммонии, образуя аммонийную соль сульфоловянной кислоты:



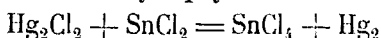
При подкислении этого раствора какой-либо кислотой осаждается желтое двусернистое олово:



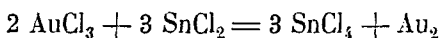
4. Хлорная ртуть дает с растворами закисных солей олова белый осадок хлористой ртути (каломели):



В присутствии избытка хлористого олова хлористая ртуть восстанавливается в серую металлическую ртуть:

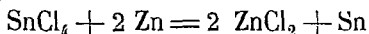


5. Еще чувствительнее реакция с хлорным золотом. При действии следов хлористого олова на раствор хлорного золота осаждается мелко раздробленное металлическое золото:



которое в отраженном свете окрашено в бурый, а в проходящем — в сине-зеленый цвет.

6. Металлический цинк выделяет из растворов как солей закиси олова, так и солей окиси металлическое олово в виде губчатой массы, пристающей к цинку:



Мелко раздробленный губчатый металл легко растворяется в крепкой соляной кислоте, и поэтому опыт производят не в слишком кислом растворе, в противном случае, вследствие могущего произойти сильного выделения водорода, олово отрывается от цинка и снова растворяется в кислоте. Удобнее всего поступать следующим образом: кусочек блестящей цинковой пластинки погружают в несколько капель испытуемого не слишком кислого раствора, налитого на платиновую пластинку; при этом цинк должен соприкасаться с платиной. Олово выделяется частью на одном, частью на другом металле ¹⁾, образуя серое пятно,

¹⁾ Из слабокислого раствора олова выделяется преимущественно на цинке, из сильно-кислого раствора, какой употребляется большею частью при анализе, — на платине.

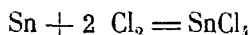
тотчас исчезающее при удалении цинка, если только раствор имеет еще кислую реакцию (отличие от сурьмы). Если действие цинка будет продолжаться до тех пор, пока не прекратится выделение водорода, то, само собою разумеется, серое пятно олова не исчезнет. Но от прибавления нескольких капель концентрированной соляной кислоты начинается энергичное выделение водорода, и пятно быстро исчезает. Олово осаждается на платине, несмотря на присутствие крепкой кислоты, по следующей причине: соприкосновение платины и цинка вызывает гальванический ток, идущий от цинка к платине; последнее становится катодом, на котором и выделяется олово. По удалении цинка из раствора исчезает ток и начинается растворяющее действие соляной кислоты, вследствие чего пятно исчезает.

В. Соединения окиси олова.

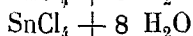
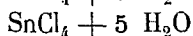
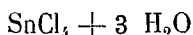
Соединения окиси олова бесцветны, за исключением желтого двусернистого олова SnS_2 . Их нельзя получать путем растворения оксида SnO_2 , производными которого они являются, потому что на этот оксид кислоты едва действуют. Они получают не прямым путем, причем исходным продуктом служит или металлическое олово или какое-нибудь соединенное закиси олова.

Все простые соединения окиси олова более или менее легко разлагаются вполне водою, так что аналитик почти никогда их не встречает. Азотнокислая соль $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ и сернокислая $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ очень быстро разлагаются на холоду на кислоту и гидрат окиси олова. Галогидные соединения значительно устойчивее и разлагаются лишь при нагревании с большим количеством воды: поэтому мы рассмотрим реакции соединений окиси олова на примере галогидных соединений.

Хлорное олово SnCl_4 получается путем хлорирования металлического олова сухим хлорным газом:

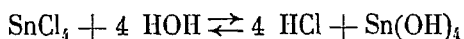


Хлорное олово представляет собою бесцветную, на воздухе дымящуюся жидкость, кипящую при 120°C . При смешении с малым количеством воды оно тотчас отвердевает, образуя моносимметрически кристаллизующиеся гидраты:



из которых кристаллизующийся с 5 H_2O представляет собою продажный препарат, находящийся, в качестве протравы, широкое применение в красильном деле.

Эти гидраты от прибавления к ним большого количества воды легко растворяются, образуя совершенно прозрачную, очень кислую жидкость, которая при кипячении (свеже-приготовленного очень разбавленного раствора) постепенно мутнеет, выделяя объемистый гидрат окиси олова:

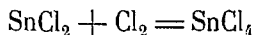


При очень большом разбавлении раствор мутнеет уже на холоду. Выделяющаяся таким образом оловянная кислота никогда не выпадает

полностью ни на холоду, ни при нагревании, так как значительная часть ее находится в форме гидрозоля. Посредством высаливания при нагревании (см. стр. 70), лучше всего азотнокислым аммонием, можно легко достигнуть количественного осаждения оловянной кислоты.

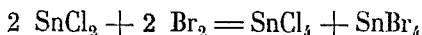
Для аналитических целей наиболее удобный способ получения раствора соли окиси олова сводится к хлорированию или бромированию хлористого олова.

При действии хлора на раствор хлористого олова образуется легко на холоду хлорное олово:

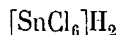
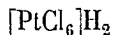


Но так как хлор в разбавленном растворе бесцветен, то трудно заметить конец реакции, что при бромировании очень легко.

Если, именно, к раствору хлористого олова приливать по каплям при постоянном помешивании крепкой бромной воды, то бурая окраска будет исчезать до тех пор, пока хлористое олово еще будет в растворе, и она останется, как только закончится процесс окисления. После этого раствор содержит смесь хлорного и бромного олова:



Подобно хлорной платине, соединяющейся с хлористоводородной кислотой в комплексную платинохлористоводородную кислоту, точно также и хлорное олово при соединении с соляной кислотой образует мало устойчивую оловянно-хлористоводородную кислоту¹⁾:



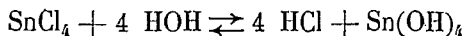
Платинохлористоводородная
кислота.

Оловяннохлористоводородная
кислота

Последняя дает, как и первая, красиво кристаллизующиеся, в воде легко растворимые щелочные соли, из которых аммонийная соль $[\text{SnCl}_6](\text{NH}_4)_2$, под именем «Pinksalz» является предметом торговли. Вышеописанное хлорное олово (SnCl_4) принято называть а-хлорным оловом в отличие от соединения, называемого б-хлорным оловом (хлористым станнлом), с которым мы ниже познакомимся.

Реакции а-соединений окиси олова.

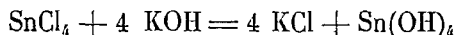
1. Соляная и серная кислоты не дают с умеренно концентрированными растворами хлорного олова никакого осадка, даже при долгом стоянии (отличие от б-соединений). При очень большом разбавлении сернокислого раствора образуется большой осадок основной сернокислой соли. Также и в очень разбавленном солянокислом растворе постепенно образуется незначительная муть, сильно увеличивающаяся при кипячении раствора:



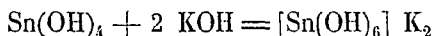
2. Сернокислые калий и натрий не дают на холоду никакого осадка с растворами а-солей окиси олова (отличие от хлористого станнила), но при нагревании все олово выпадает в виде гидрата.

¹⁾ Seubert. В. В. 20 (1887), стр. 793. Далее, Belluci и Parravano. Z. f. anorg. Ch. 45 (1905), стр. 145.

3. Едкое кали или едкий натр. Раствор соли окиси олова с едкой щелочью образует объемистый студенистый белый осадок:



Состав полученного тела, высушенного на воздухе— Sn(OH)_4 , высушенного над серной кислотой— SnO(OH)_2 ¹⁾. Осадок легко растворяется в избытке едкой щелочи, образуя соли, производимые не от вышеуказанных гидратов, но от еще не полученного в чистом виде гидрата $[\text{Sn(OH)}_6]\text{H}_2$:



Этот гидрат растворяется также в аммиаке, но только в отсутствии аммонийных солей.

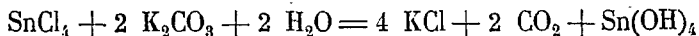
В виду растворимости гидрата окиси олова в щелочах он относится как кислота, гексаоксиоловянная кислота, которая, по Bellucci и Parravano ²⁾, находится в таком же отношении к оловянно-хлористоводородной кислоте, в каком гексаоксиплатиновая кислота находится к платинохлористоводородной кислоте:

$[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$	$[\text{SnCl}_6]\text{H}_2$
Платинохлористоводородная кислота	Оловянохлористоводородная кислота
$[\text{Pt(OH)}_6]\text{H}_2$	$[\text{Sn(OH)}_6]\text{H}_2$
Гексаоксиплатиновая кислота	Гексаоксиоловянная кислота

Соли гексаоксиоловянной кислоты для краткости называют станнатами или а-станнатами в отличие от б-станнатов или метастаннатов, производимых от полимерной б-оловянной кислоты, $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$. (См. ниже).

Для а-оловянной кислоты характерна ее легкая растворимость на холоду в разбавленных минеральных кислотах. Она растворяется легко в соляной, азотной и серной кислотах, т.е. гидрат окиси олова действует и как основание. При кипячении разбавленного кислого раствора гидрата осаждается оловянная кислота (особенно же легко из сернокислого раствора), которая в разбавленных кислотах на холоду снова растворяется, при условии непродолжительного кипячения, в противном случае происходит полимеризация а-оловянной кислоты в б-оловянную, нерастворимую в разбавленных кислотах.

4. Углекислый калий осаждает из растворов хлорного олова оловянную кислоту, вполне растворяющуюся в избытке осадителя (отличие от б-оловянной кислоты):



5. Углекислый натрий реагирует точно так же, но осадок не так легко растворяется в избытке осадителя.

6. Аммиак осаждает из растворов хлорного олова оловянную кислоту; винная кислота препятствует осаждению (отличие от б-оловянной кислоты).

¹⁾ Bellucci i Parravano. Z. f. anorg. Ch. 45 (1905), стр. 156.

²⁾ Loc. cit.

Реакции b-соединений окиси олова.

(Соединения мета-оловянной кислоты).

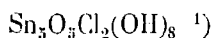
Путем окисления металлического олова горячей азотной кислотой уд. веса 1.3 образуется сначала азотнокислая соль окиси олова, которая при кипячении с водой расщепляется вполне гидролитически на азотную и мета-оловянную кислоты.

Мета-оловянная кислота представляет собою белый нерастворимый в азотной кислоте порошок. Этой кислоте, высушенной над серной кислотой, отвечает формула H_2SnO_3 .

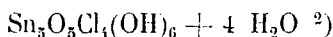
Таким образом, эмпирический ее состав тот же, что и гидрата получающегося из раствора хлорного олова посредством осаждения щелочами; но от этого последнего она существенно отличается по многим реакциям.

В то время как a-оловянная кислота, как уже сказано, легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах, b-оловянная кислота в них почти нерастворима.

1. При непродолжительном действии конц. соляной кислоты на b-оловянную кислоту образуется нерастворимое в соляной кислоте, но легко растворимое в воде хлорное олово. Раствор содержит так называемое b-хлорное олово (правильнее было бы его назвать хлористым станилом) следующего состава:



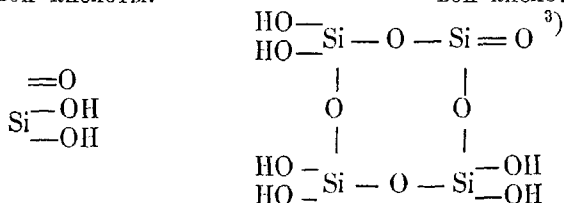
2. При действии соляной кислоты на водный раствор хлористого станила почти все олово выпадает снова в форме более богатого хлором соединения состава:



3. При нагревании водного раствора хлористого станила до кипения почти все олово осаждается в виде b-оловянной кислоты, нерастворимой в разбавленных кислотах.

Такое различное отношение между обоими хлористыми соединениями, а также и обемн кислотами может быть объяснено следующим образом. Кремневая кислота, как известно, встречается в многочисленных силикатах в различных полимерных формах, как, напр., в минералах шпротксеновой и амфибольной групп:

Воластонит $CaSiO_3$ и Тремолит $Si_4O_{12}Mg_3Ca$
производное обыкновенной мета-производное полимерной кремне-
кислоты: вой кислоты:

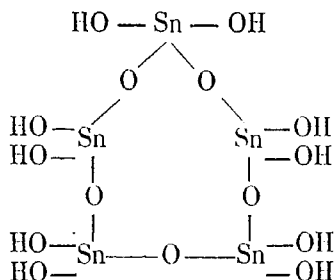


1) R. Engel. Chem. Zeitg. 1897, стр. 309 и 859.

2) Weber J. 1869. 244 и P. A. 122. 358.

3) Groth. Tabellarische Uebersicht d. Min. 1898, стр. 148.

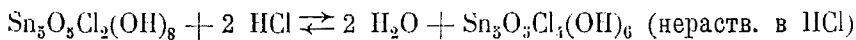
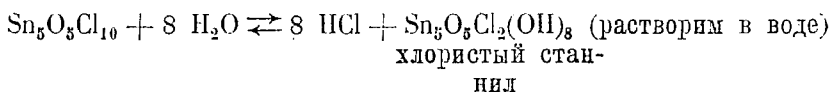
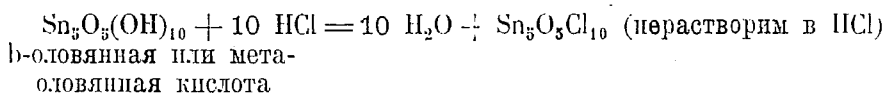
Весьма вероятно, что точно такую же способностью к полимеризации обладает и аналог кремневой кислоты—оловянная кислота. Состав одной из таких полимерных форм последней повидимому $[\text{Sn}_5\text{O}_5\text{H}_2]_n$ и для нее можно принять следующую структурную формулу:



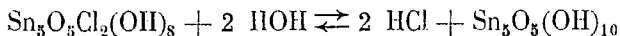
При обработке такого соединения концентрированной соляной кислотой гидроксильные группы замещаются сначала хлором и при этом получается соединение, содержащее олово, кислород и хлор, например, $\text{Sn}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$.

Это гипотетическое соединение, хлорид б-оловянной кислоты, разлагается водою, образуя хлорные соединения с различной степенью растворимости. Так, R. Engel нашел, что хлорид $\text{Sn}_5\text{O}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8$ в воде растворяется, Weber же доказал, что из водного раствора его соляная кислота выделяет соединение $\text{Sn}_5\text{O}_5\text{Cl}_4(\text{OH})_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

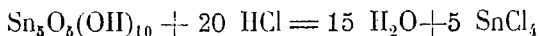
Явления растворимости б-оловянной кислоты в соляной кислоте и воде могут быть выражены удовлетворительным образом посредством следующих уравнений:



При кипячении водного раствора происходит полный гидролиз:



При обработке в течение продолжительного времени б-оловянной кислоты концентрированной соляной кислотой происходит, наконец, разрыв кольца Sn_5O_5 , и все олово переходит в раствор, образуя а-хлорное олово:

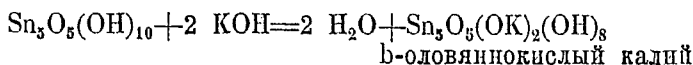
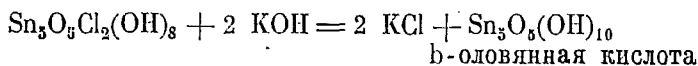


Отметим еще следующие реакции хлористого станила (б-хлорного олова):

4. Серная кислота осаждает на холоду из растворов хлористого станила белый сервокислый станнил, вполне превращающийся при промывке водою в б-оловянную кислоту (отличие от а-хлорного олова).

5. Сернокислые калий и натрий реагируют, как и серная кислота.

6. Едкое кали из растворов хлористого станила выделяет объемистый осадок в-оловянной кислоты, нерастворяющейся в избытке концентрированного осадителя, но дающей с ним в-оловянноокислую соль (в-стапнат), которая легко растворяется в воде и разбавленном растворе едкого кали:



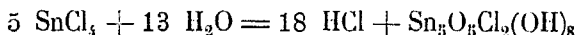
Калиевая соль в-оловянной кислоты при долгом нагревании с концентрированным едким кали постепенно растворяется, превращаясь в а-оловяннокалиевую соль. Это превращение совершается скорее посредством сплавления в-оловянной кислоты с едким кали в серебряном тигле.

Раствор в-оловянноокислого калия с разбавленными минеральными кислотами дает объемистый осадок или в-оловянной кислоты (нерастворимой в избытке минеральной кислоты), или а-оловянной кислоты (легко растворимой в избытке кислоты). Образование последней происходит в том случае, когда для получения калиевой соли применяется очень концентрированная щелочь.

7. Аммиак осаждает в-оловянную кислоту даже в присутствии винной кислоты (отлично от а-хлорного олова).

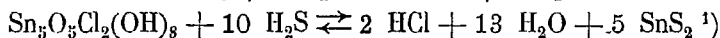
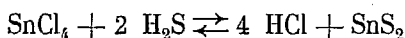
Как мы видим, а-соединения могут быть легко превращаемы в в-соединения и наоборот.

Разбавленные водные растворы первых при обыкновенной температуре постепенно переходят во вторые, быстрее — при кипячении; так, напр., а-хлорное олово переходит в хлористый станил:



в-соединения переходят при кипячении с концентрированной соляной кислотой или едким кали в а-соединения.

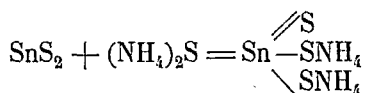
8. Сероводород осаждает из не слишком кислых растворов как а-, так и в-оловянных соединений, желтое двусернистое олово (SnS_2):



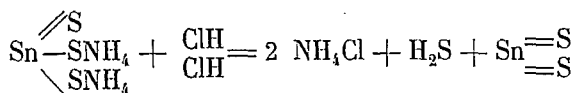
Двусернистое олово растворяется в соляной кислоте, поэтому сероводород в крепком солянокислом растворе не дает осадка. Но при сильном разбавлении водою насыщенного сероводородом раствора сернистое олово осаждается.

¹⁾ Из в-соединений окиси олова сероводород выделяет SnS_2 , но только очень медленно, причем большая часть выделяется в гидрозольной форме; от прибавления солей гидрозоль коагулирует и выделяется в виде хлопьев, всегда в смеси с в-оловянной кислотой. См. Zeitschr. f. anorg. Ch. Bd. XXVIII, стр. 140 (1901). Если раствор хлористого станила обработать H_2S и затем в герметически закрытом сосуде нагреть на водяной бане, то олово очень быстро выделяется в виде зелено-желтого сернистого олова.

Желтое двусернистое олово есть ангидрид сульфокислоты, и поэтому с сернистыми щелочами дает растворимые в воде сульфосоли:



Кислоты снова осаждают из этого раствора желтое сернистое олово:



В аммиаке и углеамониевой соли двусернистое олово нерастворимо (отличие от мышьяка). Концентрированная азотная кислота окисляет его легко в б-оловянную кислоту; также путем обжигания на воздухе оно может быть превращено в двуокись олова без потери олова.

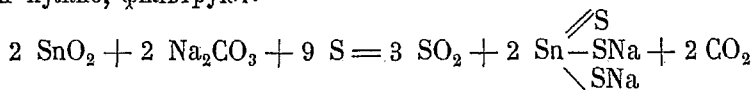
На полученное сухим путем двусернистое олово (сухальное золото) азотная кислота не действует; не растворяется оно также и в сернистых щелочах. Царская водка превращает его в хлорное олово с выделением серы. Лучше же всего переводить его в растворе путем сплавления с содой и серой (об этом см. ниже).

9. Хлорная ртуть не дает осадка в растворах солей окиси олова.

Встречающаяся в природе двуокись олова и сильно прокаленная двуокись не растворяются ни в одной из кислот. Для растворения их пользуются следующими приемами:

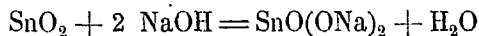
- a) Сплавление с содой и серой,
- b) » » едким кали или натром,
- c) » » цианистым калием,
- d) восстановление водородом при калильном жаре:

a) Сплавление с содой и серой. Сухое вещество кладут в небольшой фарфоровый тигель, смешивают с шестикратным количеством смеси, состоящей из равных частей кальцинированной соды и серы, закрывают тигель и нагревают над маленьким пламенем до тех пор, пока не отгонится и не сгорит избыток серы. (Операция эта длится минут 20.) По охлаждении сплав обрабатывают теплой водой и, если нужно, фильтруют:



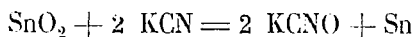
Если олово находится в смеси с железом, свинцом, медью или вообще с металлами, сернистые соединения которых являются сульфосолями, то при обработке водою последние не растворяются и путем фильтрования отделяются от олова.

b) Сплавление с едким натром. Плавят в серебряном тигле немного едкого натра до удаления воды (масса при этом спокойно плавится), затем дают немного охладиться, прибавляют мелкий порошок испытуемого вещества и нагревают снова до образования прозрачной расплавленной массы. По охлаждении растворяют в воде:



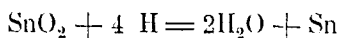
При сплавлении с содой или поташом SnO_2 не вполне переводится в растворимое состояние.

с) Сплавление с цианистым калием. Немного цианистого калия плавят в фарфоровом тигле, в который затем всыпают исследуемый порошок, продолжая плавление до тех пор, пока выделившееся олово не образует королька:



По охлаждении сплав обрабатывают водою, олово отфильтровывают и вальцуют в тонкую пластинку, которую затем растворяют в концентрированной соляной кислоте.

д) Восстановление в струе водорода. Вещество кладут в фарфоровую лодочку, вставляют последнюю в открытую с обеих сторон трубку из тугоплавкого стекла, через трубку пропускают на холоду для полного удаления воздуха струю сухого водорода и затем нагревают до темно-красного каления до тех пор, пока не прекратится выделение воды.



Полученный металл растворяют в соляной кислоте.

Реакции сухим путем.

При накаливании на угле посредством паяльной трубки с содой, лучше с цианистым калием, получаются большею частью лишь маленькие, белые, ковкие зерна (корольки), которые, по удалении пламени, тотчас покрываются большим окисным налетом. Последний заметен при отражении пламени на сплаве. Если сплав поместить с небольшим количеством воды в агатовую ступку и раздвинуть его пестиком, то легко получаются маленькие оловянные листочки, отличающиеся от серебра и свинца своей нерастворимостью в азотной кислоте и, кроме того, от серебра—растворимостью в концентрированной HCl . Эта реакция изящнее и надежнее производится на обугленной с содой палочке. Шарик буры, окрашенный медью в бледно-синий цвет, становится в восстановительном пламени в присутствии лишь следов олова рубиново-красным (прозрачным). Реакция весьма чувствительная.

Об отделении сульфокислот от сульфооснований и об отделении их друг от друга см. таблицу VI, стр. 208.

Золото = Au. Ат. вес = 197.31.

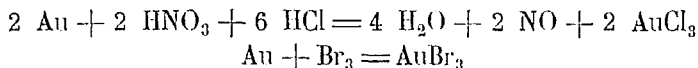
Уд. вес = 19.33. Т. пл. = 1063° С.

Местонахождение. Золото встречается большею частью в самородном состоянии, в кварцевых породах и речном песке; далее, в виде теллуристого золота в силваните (письменная руда) $[(\text{AuAg})_2\text{Te}_3]$ и в нагигите (листоватая руда) $[(\text{PbAu})_2(\text{TeSSb})_3]$, а также в малых количествах во многих пиритах и других серных колчеданах.

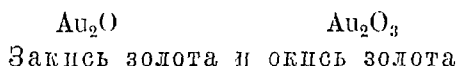
Металлическое золото желтого цвета, плавится, не подвергаясь окислению. Оно принадлежит к самым ковким металлам и может

быть путем вальцования превращено в тонкие листочки, через которые свет проходит с сине-зеленой окраской.

Растворителем для золота служит царская водка; оно растворяется также в хлорной и бромной воде, образуя трехгалогенные соединения:



Минеральные кислоты не действуют на золото. Оно образует два оксида:



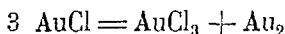
Оба оксида крайне неустойчивы и уже при слабом накаливании переходят в металлы, выделяя кислород (общее свойство оксидов благородных металлов).

Все соли золота непостоянны; наиболее устойчивая из них, хлорное золото AuCl_3 , переходит уже при слабом нагревании (185°C) в желтовато-белое хлористое золото AuCl :

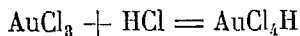


При более сильном нагревании происходит отщепление последнего хлорного атома, и остается желтый металл.

AuCl в воде нерастворимо, но при продолжительном кипячении в воде (а также постепенно на холоду) переходит в хлорное золото с выделением металла:



Так как при растворении золота в царской водке или в хлор содержащих жидкостях всегда получается хлорное золото AuCl_3 , то для анализа имеют значение только реакции солей окиси золота. Хлорное золото соединяется с хлористоводородной кислотой, образуя золотохлористоводородную кислоту:



дающую красиво кристаллизующиеся соли.

Хлорное золото растворяется в эфире и может быть им извлечено из водного раствора.

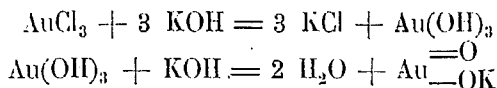
Соли окиси золота большею частью желтого цвета и легко растворяются в воде. Сернистое золото черного цвета, растворяется только в царской водке.

Реакции соединений окиси золота мокрым путем.

Для этих реакций следует употреблять раствор золотохлористоводородной кислоты $[(\text{AuCl}_4)\text{H}]$.

1. Едкое кали или натр. При осторожном прибавлении едкого кали к концентрированному раствору хлорного золота образуется объемистый краснобурый осадок гидрата окиси золота $[\text{Au}(\text{OH})_3]$, совершенно сходный по виду с гидратом окиси железа. Если прилить

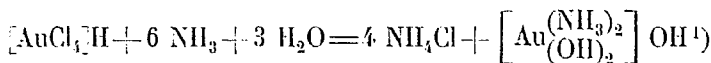
больше едкого кали, то гидрат окиси золота растворяется с образованием аурата калия:



Если осторожно подкислить светло-желтый раствор аурата калия азотной кислотой, то выпадает золотая кислота (краснобурого цвета), растворимая в избытке азотной кислоты; но при кипячении разбавленного водою раствора большая часть золотой кислоты снова выделяется.

Обыкновенно едкое кали не дает никакого осадка в растворах хлорного золота, потому что применяемый раствор золота бывает большею частью настолько разбавлен, что прибавляемого количества едкого кали уже достаточно для образования аурата калия.

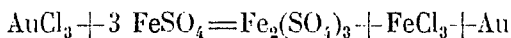
2. Аммиак осаждает грязно-желтое гремячее золото:



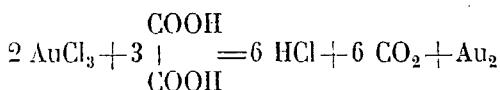
которое в сухом состоянии взрывает от удара нагревания.

Для открытия золота наиболее важными реакциями являются те, которые основаны на чрезвычайно легкой восстанавливаемости соединений окиси золота: они являются очень сильными окислителями.

3. Соли закиси железа осаждают при обыкновенной температуре из нейтрального или кислого раствора все золото в виде бурого порошка (отличие от платины):

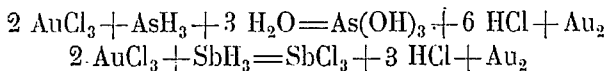


4. Щавелевая кислота осаждает все золото уже на холоду, быстрее при нагревании, в виде бурого порошка (отличие от платины):

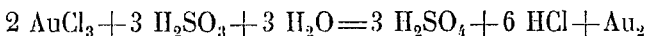


Присутствие большого количества свободной соляной кислоты препятствует восстановлению.

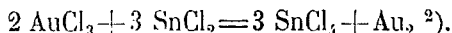
5. Мышьновистый и сурьмянистый водород осаждают все золото:



6. Сернистая кислота восстанавливает растворы золота:



7. Хлористое олово. Если к раствору хлорного золота прибавить хлористого олова, то происходит следующая реакция:



¹⁾ Гремячему золоту большею частью приписывают формулу: $\text{AuNH}, \text{NH}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

²⁾ Theodor Döring. Chem. Centralbl. 1900, I, 735.

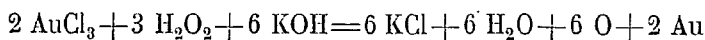
Внешний вид образующегося при этом осадка меняется в зависимости от условий опыта. Если реакция протекает в концентрированном, сильно подкисленном соляной кислотой растворе, то осадок состоит из чистого тонко раздробленного золота с его характерной бурой или черно-бурой окраской. Напротив, когда реакция протекает в очень разбавленных, слабо подкисленных растворах, то получают розовые или пурпурово-красные осадки (кассиев пурпур), представляющие собою смесь коллоидального золота и гидрата окиси олова ¹⁾. В очень разбавленном растворе хлорное олово, образующееся согласно с вышеприведенным уравнением, подвергается гидролитическому расщеплению на хлористый водород и коллоидальный гидрат окиси олова, который и выпадает вместе с коллоидальным золотом.

Кассиев пурпур растворяется в аммиаке и в очень разбавленном растворе едкого кали. Раствор окрашен в красный цвет. На холоду такие растворы сохраняются продолжительное время совершенно прозрачными и даже могут быть нагреваемы до кипения без разложения; при значительной концентрации часть кассиева пурпура выделяется в виде хлопьев, которые, однако, снова растворяются в аммиаке.

Реакция с хлористым оловом очень чувствительна: в присутствии 3 мгр. золота, растворенного в 100 ж. с. жидкости, появляется еще явственная бурая окраска; при меньшем количестве золота жидкость окрашивается лишь в желтый цвет.

Значительно большей чувствительностью обладают обе нижеследующие реакции на золото, по которым последнее еще открывается в жидкости, 100 ж. см. которой содержат $\frac{3}{10}$ мгр. растворенного золота, если для реакции употребить 10 ж. с. этого раствора ($=\frac{3}{100}$ мгр. Au).

8. Перекись водорода ²⁾ выделяет моментально из щелочного раствора золото в виде тонко раздробленного металла:



В отраженном свете осажденный металл окрашен в черно-бурый цвет, в проходящем — в сине-зеленый.

$\frac{3}{100}$ мгр. золота в 10 ж. с. жидкости дают еще красноватую с снежатым отливом окраску.

9. Цинк. Весьма чувствительна следующая реакция на золото, предложенная Carnot ³⁾. К нескольким каплям разбавленного раствора золота прибавляют несколько капель мышьяковой кислоты, 2—3 капли раствора хлорного железа и 2—3 капли соляной кислоты, разбавляют все водою до 100 ж. с. и прибавляют кусочек цинка; жидкость вокруг последнего принимает пурпуровую окраску, которая при перемешивании распространяется по всей жидкости, придавая ей розовый или пурпуровый цвет.

Раствор, соде жащий $\frac{3}{100}$ мгр. золота, окрашивается уже через $\frac{1}{4}$ часа в красивый красноватый цвет.

Кроме перечисленных восстановителей и многие другие вещества также могут выделить золото из его растворов, напр., муравьиный альдегид в присутствии едкого кали, сернокислый гидразин и т. п.

¹⁾ Zsigmondy, Ann. d. Ch. u. Ph. 301 (1898), стр. 361.

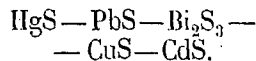
²⁾ Vanino und Seemann B. B. 1899, p. 1968.

³⁾ Compt. rend. 97 (1887), стр. 105. Далее, Pharm. Ch. Zentralbl. 27, стр. 321, и B. B. 1899, стр. 1968.

Отделение сульфокислот от сульфосоединений и друг от друга.

Предположим, что все металлы сероводородной группы находятся в виде свежееосажденных сернистых соединений. Промытый осадок переносят в фарфоровую чашку, обливают желтым ¹⁾ сернистым аммонием, непродолжительное время умеренно нагревают при постоянном помешивании и фильтруют:

В остатке могут быть:



Исследование этого осадка производится по таблице V, стр. 165.

Раствор $[\text{As}_2\text{S}_3(\text{NH}_4)_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3(\text{NH}_4)_3 - \text{SnS}_2(\text{NH}_4)_2]$.

Раствор разбавляют сильно водой и приливают соляной кислоты до кислой реакции (проба лакмусовой бумагой), кипятят, дают выделившимся сернистым соединениям осесть, жидкость сливают, затем фильтруют и промывают осадок.

Для отделения сернистого мышьяка, сурьмы и олова пользуются одним из нижеследующих методов:

1. Осадок, состоящий из всегда загрязненных серой трехсернистых металлов, кипятят с концентрированной HCl (1 : 1) до прекращения выделения сероводорода (проба свинцовой бумагой) и затем фильтруют:

Остаток,

состоящий из $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$ обрабатывают дымящейся HNO_3 в накрытом стакане, кипятят до полного растворения и исчезновения бурых паров, выпаривают до небольшого объема, прибавляют избыток аммиака, затем хлористого и сернокислого магния и сильно перемешивают. В присутствии большого количества мышьяка тотчас появляется белый кристаллический осадок, состоящий из $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + 6 \text{aq}$. В присутствии малых количеств мышьяка осадок образуется лишь после долгого стояния. Если, спустя 12 часов, осадок не появляется, то мышьяк отсутствует.

Раствор,

содержащий $\text{SbCl}_3 + \text{SnCl}_4$

Раствор концентрируют до небольшого объема, несколько капель его переносят на платиновую пластинку, в жидкость кладут кусочек чистой блестящей цинковой пластинки, но так, чтобы она прикасалась к платине. Спустя несколько секунд цинк вынимают и наблюдают, появилось ли нерастворимое в HCl черное пятно, указывающее на присутствие сурьмы. Затем дают цинку снова реагировать до тех пор, пока не прекратится почти совсем выделение водорода, и осторожно смывают дистиллированной водой, не прерывая контакта между платиной и цинком. После промывки цинк удаляют, соскоблив могущее пристать к платине олово, растворяют в капле концентр. HCl , сливают солянокислый раствор в очень маленькую пробирку (кальциевую трубку) и прибавляют каплю раствора хлорной ртути. Белый или серый осадок—признак олова,

2. Смесь трехсернистых соединений всегда содержит серу, нагревают с раствором углекислого аммония и фильтруют:

Остаток

$Sb_2S_3 - SnS_2$ — сера.

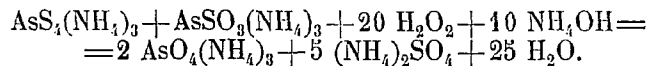
Растворяют в концентрированной соляной кислоте и поступают, как указано выше (1*).

Раствор,

содержащий $AsS_4(NH_4)_3 + AsSO_2(NH_4)_3$.

Подкисляют соляной кислотой, причем выпадает желтый сернистый мышьяк, указывающий на присутствие мышьяка. Для большей уверенности в присутствии мышьяка сульфид превращают в мышьяковую кислоту посредством дымящейся азотной кислоты, как указано выше, в 1 способе, и получают осадок аммониево-магнезальной соли мышьяковой кислоты.

Превращение сернистого мышьяка в мышьяковую кислоту может быть произведено не только посредством дымящ. HNO_3 , но, что еще лучше, путем растворения его в аммиачном растворе перекиси водорода:



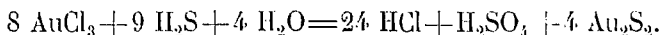
Из этого раствора хлористый или сернистый магний осаждает $MgNH_4AsO_4 + 6 aq$.

Для контроля магнезальный осадок исследуют еще сухим путем, вызывая на фарфоровой чашке окисный налет (см. стр. 184) и действуя на последний азотносеребряной солью в аммиаке.

Желтый налет указывает на присутствие мышьяка.

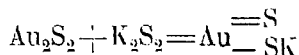
*) Необходим желтый сернистый аммоний, потому что могущее быть в осадке SnS в бесцветном сернистом аммонии не растворяется, а растворяется только в желтом сернистом аммонии (см. Олово, стр. 196).

10. Сероводород осаждает на холоду из растворов хлорного золота двусернистое золото (Au_2S_2) ¹⁾ черного цвета:

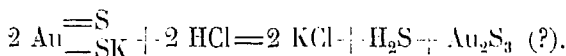


Двусернистое золото не растворяется в кислотах, но легко растворяется в царской водке, образуя хлорное золото ($AuCl_3$).

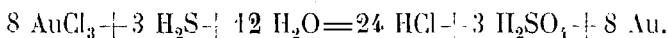
В желтом сернистом аммонии оно труднорастворимо, легче в желтом сернистом калии с образованием сульфосолей:



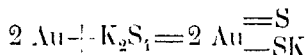
Из этого раствора соляная кислота выделяет золотисто-бурое сернистое золото:



При нагревании сероводород осаждает бурое металлическое золото:



Мелко-раздробленное металлическое золото растворяется в горячем растворе многосернистого калия или натрия, образуя сульфосоли:



Вследствие его чрезвычайной мягкости, золото для выделки монет и предметов потребления всегда сплавляют с серебром и медью. При обработке такого сплава азотной кислотой медь и серебро растворяются, золото же остается нерастворенным, большею частью в виде бурого порошка. Последний отфильтровывают через маленький фильтр, сушат и озоляют, для чего зажимают свернутый и обмотанный платиновой проволокой фильтр и дают ему спокойной сгореть. (Следует избегать сильного накаливания, в противном случае золото, плавясь, может дать сплав с платиной.) Полученную таким путем золу сплавляют с содой на обугленной содовой палочке, причем золото получается в виде королька характерного желтого цвета. Золотой корольек в агатовой ступке раздавливается пестиком в тонкий листочек, легко растворяющийся в царской водке с образованием хлорного золота. (Растворение производят на часовом стеклышке.) Если осторожно выпарить раствор досуха, затем остаток растворить в малом количестве воды и прибавить разбавленного раствора хлористого олова, то появление кассиева пурпура укажет на присутствие золота. Еще лучше удается открытие золота перекистью водорода или цинком (см. реакции 8-я и 9-я, стр. 207).

Вышеприведенная реакция не ведет к цели, когда дело идет об открытии весьма малых количеств золота, встречающихся во многих медных монетах. В этом случае золото и серебро извлекают путем сплавления с свинцом, который затем удаляют посредством окисления. Поступают при этом следующим образом: 5—10 *гр.* (иногда и больше) меди, содержащей золото, сплавляют приблизительно с 120 *гр.* чистого свинца в плоской чашке из огнеупорного камня в муфельной печи при

¹⁾ *Levol Annal. Chem. Phys.* 80, 140. *Jahresber.* 1850, 883; также В. В. 20 (1887), стр. 2704.

доступе воздуха. При этом медь и часть свинца окисляются в окиси, соединяющиеся с кремнеземом чашки, образуя с ним легкоплавкий шлак. Последний покрывает собою неокисленную часть свинца, в котором растворены золото и серебро. Такую операцию называют «первой проплавкой пробы». Достигнув этого пункта, расплавленную массу выливают в полусферовидное углубление, находящееся в железном листе, предварительно покрыв его слоем мела. Как только масса охладилась, ударами молотка на наковальне освобождают от шлака свинцовый королек и взвешивают его. После этого его переносят в «купель» (плоский тигелек из костяной золы) равного или несколько большего веса, чем королек, и снова нагревают в муфельной печи при доступе воздуха. Свинец плавится, окисляется, и образовавшаяся окись свинца плавится, просачивается в поры купели, между тем как королек, состоящий из серебра и золота, остается на купели. Выковав из королька ударами молотка пластинку, обрабатывают ее азотной кислотой, причем серебро растворяется, а золото остается большей частью в виде бурого порошка. Фильтруют, сушат и плавят на обугленной содовой палочке, как указано выше. Если полученный путем купеллирования сплав золота и серебра содержит на одну часть первого три части второго, то при отделении азотной кислотой золото остается в виде бурой, тонкой, как бумага, сплошной массы, отвердевающей после прокаливании и принимающей характерную желтую окраску. Если отношение серебра к золоту больше, чем 3 : 1, то отделение серебра от золота посредством азотной кислоты бывает полное, и золото остается в виде порошка. При отношении же серебра к золоту меньшем, чем 3 : 1, отделение этих металлов азотной кислотой неполно, и обработанный золотой листочек выглядит большей частью желтым и содержит еще серебро. В этом случае прибавляют еще серебра и купеллируют снова с 1 гр., после чего отделение становится полным.

Точно таким же образом открывают небольшие количества золота в рудах.

Если под рукой нет муфельной печи, то приходится прибегнуть к более сложному способу открытия золота, а именно мокрому путем. Чтобы доказать, напр., присутствие золота в пиричах, значительное количество руды обжигают на воздухе до полного сгорания серы, обливают затем бромной водой и оставляют на 12 часов в темноте. По истечении этого времени раствор, содержащий теперь все золото в виде бромного золота, фильтруют, кипятят для удаления избытка брома, прибавляют железного купороса и немного серной кислоты, снова кипятят и фильтруют через маленький фильтр, который после промывки и просушки сжигают, и полученную золу сплавляют на обугленной с содой палочке. Таким путем могут быть с точностью открыты дробные части миллиграмма золота.

Реакции сухим путем.

Все соединения золота при плавлении с содой на обугленной содовой палочке дают ковкий желтый металлический королек, растворяющийся только в царской водке. Раствор выпаривают, остаток растворяют в воде и пробуют затем хлористым оловом для получения касснева пурпура.

Платина—Pt. Ат. вес—194·8.

Уд. вес—21·48. Т. пл.—1780°С.

Местонахождение. Платина встречается в природе в самородном состоянии, большею частью в сопровождении других платиновых металлов.

Металлическая платина обладает серовато-белым цветом. В тонко раздробленном состоянии платина серо-черного цвета.

Минеральные кислоты на платину не действуют; она растворяется лишь в царской водке с образованием платинохлористоводородной кислоты $PtCl_6H_2$, а не хлорной платины $PtCl_4$. Но если платина сплавлена с серебром, то она растворяется в азотной кислоте вместе с серебром, давая окрашенную в желтый цвет жидкость, при условии, однако, присутствия достаточного количества серебра в сплаве. Подобно олову, платина образует два окисла:

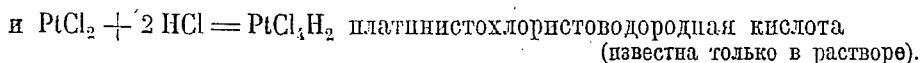
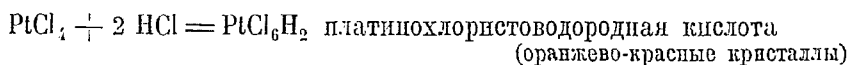
PtO

PtO₂

Закись платины двуокись платины

Оба окисла получаются путем осторожного нагревания соответственных гидратов. Они чрезвычайно неустойчивы, так как уже при слабом прокаливании распадаются на кислород и металл; все остальные платиновые соединения обладают точно такими же свойствами.

Важнейшие из платиновых соединений суть хлористые. При растворении платины в царской водке получается всегда платинохлористоводородная кислота $PtCl_6H_2$, из которой могут быть получены дву- и четыреххлористая платина, дающие с соляной кислотой комплексные кислоты:



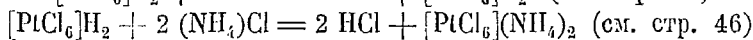
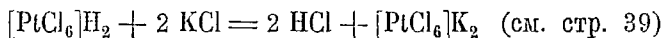
Водный раствор платинохлористоводородной кислоты окрашен в желто-оранжевый цвет, между тем как раствор платинистохлористоводородной кислоты с тем же содержанием платины, что и первый раствор, окрашен в темно-бурый цвет.

Калиевая и аммониевая соли платинистохлористоводородной кислоты растворимы в воде; соответственные соли платинохлористоводородной кислоты в воде трудно растворимы, а в 75%-ном спирите почти совсем нерастворимы.

Реакции соединений окиси платины мокрым путем.

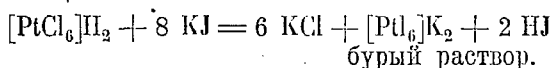
Для реакций следует употреблять раствор платинохлористоводородной кислоты.

1. Хлористые аммоний и калий выделяют из концентрированных растворов платинохлористоводородной кислоты желтый кристаллический осадок:

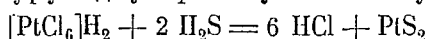


Обе соли очень трудно растворимы в воде и почти совсем не растворяются в алкоголе (75%) и в концентрированных растворах хлористого калия и аммония. Последним свойством этих солей пользуются для отделения платины от золота и прочих металлов.

2. Иодистые щелочи окрашивают платинохлористоводородную кислоту в бурый цвет:

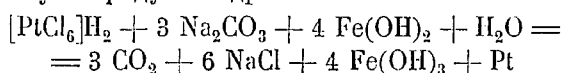


3. Сероводород осаждает медленно на холоду и быстро при нагревании темную сернистую платину:



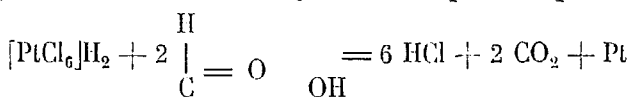
Сернистая платина нерастворима в минеральных кислотах, но легко растворима в царской водке. В бесцветных сернистых щелочах трудно растворима, легче в многосернистых щелочах с образованием сульфосодей, которые разлагаются кислотами, выделяя двусернистую платину.

4. Соли закиси железа не восстанавливают платинохлористоводородной кислоты в присутствии кислот (отличие от золота), напротив, при нагревании они осаждают из нейтрализованных содой растворов всю платину наряду с гидратом окиси железа:



5. Щавелевая кислота не осаждает платины (отличие от золота).

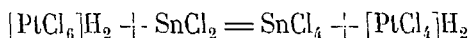
6. Муравьиная кислота осаждает из нейтрального раствора при температуре кипения всю платину в виде черного порошка:



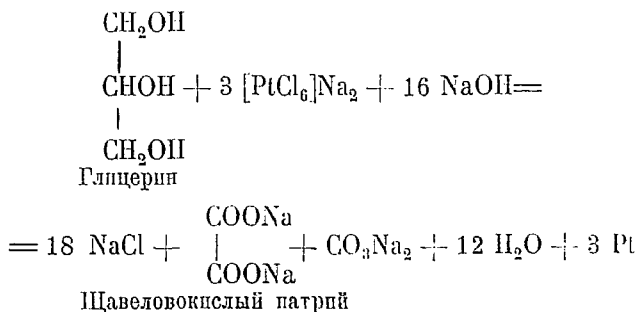
Муравьиная кислота

Кислый раствор платины нейтрализуют содой.

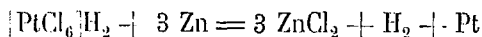
7. Хлористое олово восстанавливает платинохлористоводородную кислоту лишь в платинистохлористоводородную кислоту, но не до металла:



8. Глицерин и едкий натр восстанавливают при нагревании платинохлористоводородную кислоту до металла, выделяющегося в виде черного порошка:



9. Цинк восстанавливает платинохлористоводородную кислоту до металла:



Приготовление реактивного раствора платинохлористоводородной кислоты.

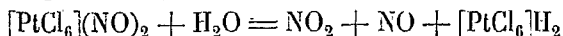
Так как платинохлористоводородная кислота применяется не только для качественного открытия калия и аммония, но и для количественного их отделения, то мы займемся описанием приготовления ее раствора.

При изготовлении последнего исходным материалом может служить или металлическая платина или платиновые остатки (осадки $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$ и т. п.).

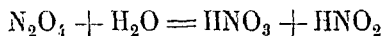
1. Приготовление платинохлористоводородной кислоты из металлической платины. Продажная платина большею частью содержит иридий, и хотя чистый иридий в царской водке почти нерастворим, тем не менее он в значительной степени растворяется, когда находится в виде сплава с платиной. Далее, при растворении платины в царской водке образуется не только платинохлористоводородная кислота, но также и платинистохлористоводородная кислота (наиболее вредная примесь для реактива) и нитрозо-хлорная платина $[\text{PtCl}_6](\text{NO})_2$. Все эти обстоятельства при приготовлении чистого реактива необходимо принимать во внимание.

Сначала употребляемые платиновые обрезки очищаются путем кипячения с концентрированной соляной кислотой и затем промываются водой. После промывки их помещают в большую колбу, обливают концентрированной соляной кислотой и постепенно приливают азотной кислоты, не переставая слабо нагревать на водяной бане. Вся платина и немного иридия переходят в раствор, большая же часть последнего металла остается перастворенной в виде черного порошка.

Раствор, не фильтруя, переливают в фарфоровую чашку, выпаривают его до сиропообразной консистенции, растворяют в воде, прибавляют муравьинокислого натрия и соды до слабощелочной реакции и нагревают до кипения, причем платина и иридий в течение нескольких минут осаждаются в виде черного порошка. Операция эта должна производиться в поместительной чашке, в виду сильного выделения угольного ангидрида. После этого жидкость сливают, остаток в чашке многократно промывают соляной кислотой для удаления всей натриевой соли и водой для полного удаления кислоты. Порошок, содержащий платину наряду с иридием (но не в виде сплава), сушат, а затем в фарфоровом тигле сильно прокалывают на паяльном столе (отчего иридий становится нерастворимым в царской водке) и взвешивают. Прокаленный металл (серого цвета) растворяют при возможно низкой температуре в соляной кислоте при постепенном подливании азотной кислоты. При этом образуются значительные количества нитрозо-хлорной платины $[\text{PtCl}_6(\text{NO})_2$. При выпаривании раствора с водой соединение это распадается с образованием платинохлористоводородной кислоты с выделением окислов азота:



Но так как $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_4)$ отчасти остается в растворе, то от действия воды снова образуются азотная и азотистая кислоты:



которые дают с имеющейся хлористоводородной кислотой хлористый нитрозил, образующий опять нитрозо-хлорную платину.

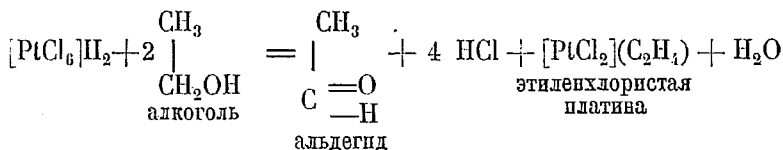
Поэтому необходимо попеременно выпаривать раствор то с соляной кислотой, то с водой до тех пор, пока не прекратится выделение паров азотистой кислоты. Полученный таким путем раствор содержит всегда платинистохлористоводородную кислоту (раствор окрашен в интенсивно-бурый цвет). Для превращения последнего соединения в платинохлористоводородную кислоту раствор насыщают при умеренном нагревании хлором, отчего окраска становится значительно светлее, а затем его выпаривают при возможно низкой температуре на водяной бане до консистенции сиропа. По охлаждении сиропообразная жидкость отвердевает в виде лучисто-кристаллической, желто-бурой массы, которую растворяют в малом количестве холодной воды и освобождают путем фильтрования от нерастворившегося иридия.

Если количество последнего велико, то его прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают. Вытя вес иридия из веса взятой смеси, получают вес растворенной платины.

Отфильтрованный раствор разбавляют таким количеством воды, чтобы в 100 % с. разбавленного раствора содержалось 10 гр. платины.

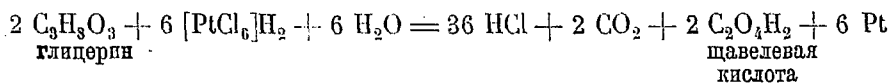
2. Приготовление платинохлористоводородной кислоты из платиновых остатков. Эти остатки состоят из хлороплатината калия и спиртовой промывной жидкости.

При выпаривании алкогольного раствора платинохлористоводородной кислоты образуются платинистохлористоводородная кислота и этилен (C₂H₄), дающие соединение хлористой платины с этиленом [PtCl₂](C₂H₄), которое не осаждает солей калия и аммония:



Кроме этого растворимого органического соединения платины, образуется еще при выпаривании алкогольного раствора нерастворимый, в сухом состоянии всплывающий порошок, который нерастворим в кислотах и разлагается лишь при сильном прокаливании.

Чтобы выделить платину из этих остатков, алкогольный раствор последних выпаривают сначала досуха, затем растворяют в воде раствор вливают в едкий натр удельного веса 1.2, прибавив предварительно к нему 8% глицерина¹⁾, и нагревают до кипения, причем платина выделяется в виде тяжелого черного порошка:



Порошок промывают сначала водою, затем соляной кислотой и, наконец, снова водою. Остаток сушат, прокаливают (для разложения органиче-

¹⁾ Zeitschr. für anal. Chemie, XVIII, стр. 509.

ских соединений платины), взвешивают и, как указано в случае 1, превращают в платинохлористоводородную кислоту.

Реакции платины сухим путем.

Все соединения платины при прокаливании с содой на угле дают губчатый металл серого цвета, принимающий металлический блеск при растирании его пестиком в агатовой ступке. Своим серовато-белым цветом он отличается от золота, а неплавкостью и нерастворимостью в кислотах — от свинца, олова и серебра.

Отделение золота от платины.

Платину осаждают раствором хлористого аммония, а золото из фильтра посредством сернокислой соли закиси железа.

Первая группа или группа хлористоводородной кислоты.

К ней относятся: соединения серебра, закиси ртути, свинца, таллия, а при известных условиях и соединения вольфрама.

Серебро = Ag. Ат. вес = 107.93.

Уд. вес = 10.5. Т. пл. = 955°C.

Местонахождение. Серебро встречается в самородном состоянии и преимущественно в соединении с серой, мышьяком и сурьмой.

Из соединений серебра приведем следующие:

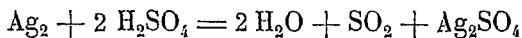
AgCl	Ag_2S	$\text{Sb}(\text{SAg})_3$
Роговое серебро	Серебряный блеск	Сурьяно-серебряная обманка

$\text{As}(\text{SAg})_3$
Мышьяково-серебряная обманка

Далее, серебро встречается в блеклых рудах и в свинцовом блеске.

Металлическое серебро обладает чисто-белым цветом. В расплавленном состоянии оно поглощает кислород и при охлаждении выделяет его с брызгами, наподобие взрывов.

Растворителем для серебра служит азотная кислота. В разбавленной соляной и серной кислотах оно нерастворимо, но легко растворяется при кипячении в концентрированной серной кислоте, с выделением сернистого ангидрида:



Растворимостью серебра в концентрированной серной кислоте пользуются для отделения его из сплавов с золотом и платиной.

Серебро образует три окисла:

Ag_4O	Ag_2O	Ag_2O_2
Недокись серебра	Окись серебра	Перекись серебра

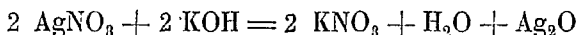
Из них только Ag_2O является основным окислом; нам известен лишь один ряд солей.

Оксид серебра представляет собою бурно-черный порошок, совершенно распадающийся при 300°C на металл и кислород.

Серебряные соли большею частью бесцветны. Окрашены: бромистое (желтого цвета), подистое (желтого), сернистое (черного), фосфорнокислосое (желтого), мышьяковистокислосое (желтого), мышьяковокислосое (бурого) и хромовокислосое (красно-бурого цвета). Большинство серебряных солей нерастворимо в воде и под влиянием света, разлагаясь, окрашивается в темный цвет. Растворимы: азотно-, азотисто-, серно и уксуснокислосое серебро; последние три трудно растворимы.

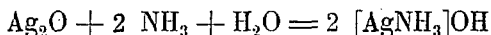
Реакции мокрым путем.

1. Гидраты окиси калия и натрия осаждают бурую окись серебра:

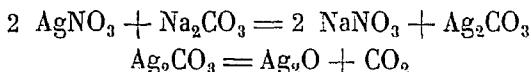


нерастворимую в избытке осадителя, легко растворимую в азотной кислоте и аммиаке. При стоянии аммиачного раствора выделяется черное гремучее серебро $[\text{AgNH}_3]_2\text{O}$.

2. Аммиак. При осторожном приливании к нейтральному раствору серебряной соли аммиака первые капли последнего образуют беловатый осадок, быстро, однако, переходящий в окись Ag_2O бурого цвета. Большая часть серебра находится в растворе в виде азотно-аммиачно-серебряной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{NO}_3]^1$, и избыток аммиака растворяет также и образовавшуюся окись серебра:

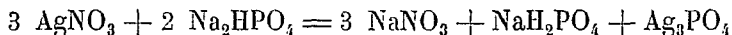


3. Углекислый натрий осаждает белое углекислосое серебро, желтеющее при продолжительном кипячении, вследствие разложения незначительного количества его на окись серебра и угольный ангидрид:



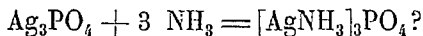
4. Углекислый аммоний дает такой же осадок, который, однако, растворяется в избытке реактива.

5. Фосфорнонатриевая соль выделяет только из нейтральных растворов желтый осадок фосфорнокислого серебра:



Фосфорнокислосое серебро легко растворяется в азотной кислоте и аммиаке.

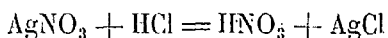
При растворении в аммиаке образуется, во всяком случае, комплексная аммиачно-серебряная соль фосфорной кислоты, вероятно, согласно уравнению:



Путем нейтрализации аммиачного раствора азотной кислотой или азотистокислого раствора аммиаком фосфорнокислосое серебро снова выделяется.

¹⁾ См. А. *Reychler*. Chem. Zentralbl. 1904, I, стр. 252.

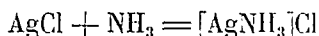
6. Соляная кислота и растворимые соли ее осаждают из нейтральных и кислых растворов белое творожистое хлористое серебро:



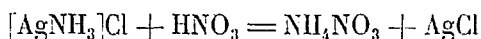
Хлористое серебро заметно растворяется в чистой воде, особенно при нагревании, напротив, совершенно не растворяется, если к воде прибавить немного азотнокислого серебра или соляной кислоты (действие масс, сравни серноокислый барий, стр. 16).

Хлористое серебро в значительной степени растворяется в присутствии большого количества соляной кислоты или хлористых щелочей; в воде, содержащей азотную кислоту, оно почти совсем нерастворимо.

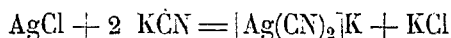
Очень легко оно растворяется в аммиаке:



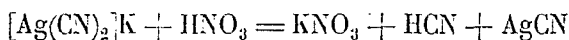
но снова выпадает от прибавления азотной кислоты:



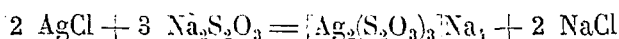
Хлористое серебро растворяется также легко в цианистом калии:



При подкислении этого раствора осаждается цианистое серебро с выделением синильной кислоты:



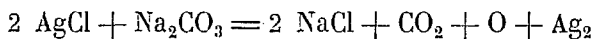
Хлористое серебро в отсутствии кислот легко растворяется в серноватистокислом натрии:



При кипячении такого раствора не происходит выделения черного сернистого серебра.

Хлористое серебро медленно разлагается при кипячении с концентрированной серной кислотой, выделяя хлористый водород и образуя нерастворимое в серной кислоте кристаллическое серноокислое серебро.

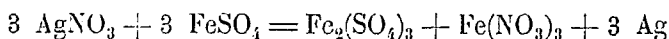
При кипячении с едким натром или кали оно только отчасти разлагается, на холоду же остается без изменения. Растворы углекислых щелочей не разлагают его; только путем сплавления с углекислым натрием хлористое серебро претерпевает полное разложение:



Хлористое серебро в расплавленном состоянии представляет собою желтую жидкость, которая при охлаждении отвердевает в роговидную массу.

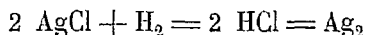
7. Иодистый калий осаждает желтое творожистое иодистое серебро, почти нерастворимое в аммиаке, легко растворимое в растворе цианистого калия и серноватистокислого натрия.

8. Серноокислая соль закиси железа осаждает при температуре кипения из нейтральных растворов серебра металлическое серебро серого цвета:

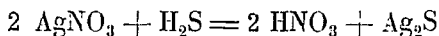


Часто выделяется еще основная соль окиси железа, особенно при употреблении очень разбавленных растворов.

9. Цинк выделяет из нейтральных серебристых растворов металлическое серебро. Если нерастворимое хлористое серебро облить разбавленной серной кислотой и в нее положить кусочек цинка так, чтобы он касался хлористого серебра, то последнее восстановится выделяющимся водородом до металла:

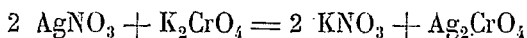


10. Сероводород осаждает из нейтральных, аммиачных и кислых растворов черное сернистое серебро (Ag_2S).

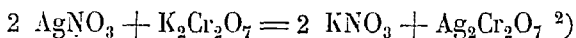


нерастворимое в аммиаке, сернистых щелочах и растворе цианистого калия. В очень концентрированном растворе цианистого калия сернистое серебро заметно растворимо¹⁾; оно легко растворяется в разбавленной горячей азотной кислоте с выделением серы и образованием азотнокислого серебра.

11. Хромовокислый калий осаждает буро-красное хромовокислое серебро (Ag_2CrO_4), растворимое в аммиаке и азотной кислоте.



12. Двухромовокислый калий выделяет краснобурый осадок двухромовокислого серебра ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), растворимый в аммиаке и азотной кислоте:



Реакции сухим путем.

Все соединения серебра при прокаливании с содой на угле легко дают белый ковкий металлический королек без налета (отличие от свинца и олова), легко растворимый в азотной кислоте (отличие от олова). Очень разбавленный раствор не дает осадка с серной кислотой, но дает осадок с соляной кислотой (отличие от свинца).

Соединения свинца и закиси ртути.

О реакциях свинцовых и закисно-ртутных соединений мы уже говорили (см. стр. 142, 147).

Отделение друг от друга соединений серебра, свинца и закиси ртути.

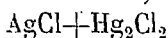
Эти три металла осаждаются хлористоводородной кислотой (часть свинца находится в фильтрате и его поэтому открывают при сероводородной группе по таблице V, стр. 165). Осадок отфильтровывают,

¹⁾ Если к раствору серебра прибавить очень много концентрированного раствора цианистого калия и затем прилить разбавленной сероводородной воды, то вначале осадок совсем не образуется, но постепенно начинает выделяться сернистое серебро. Избыток сероводорода осаждает все серебро в виде сернистого металла.

²⁾ W. Autenrieth. В. В. 35 (1902), стр. 2058.

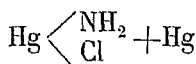
промывают малым количеством холодной воды, а затем, прокипятив с большим количеством воды, тотчас фильтруют.

Остаток ¹⁾:



Обрабатывают аммиаком и фильтруют:

Остаток:



черного цвета указывает на присутствие Hg_2 .

Раствор:



Подкисляют HNO_3 ; белый осадок — признак Ag .

Раствор:



При охлаждении раствора выделяются, если было много свинца, кристаллы хлористого свинца. Приливают к раствору серной кислоты, которая выделяет труднорастворимый сернокислый свинец болото цвета. Образование желтого осадка от двухромовокислого калия также указывает на присутствие Pb .

Реакции металлоидов (анионов).

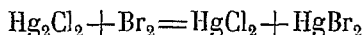
Для открытия какого-либо металлоида его почти всегда переводят в кислоту, которая так же, как и ее соли, в водном растворе всегда диссоциирует на электроположительные катионы и электроотрицательные анионы. До сих пор мы были заняты изучением катионов; нижеследующий же отдел познакомит нас с свойствами анионов.

Для всех кислот в водном растворе характерно присутствие водородных ионов; они исключительно обуславливают кислую реакцию. Как на типический реактив на водородные ионы мы уже в введении, стр. 18, указали на метилоранж ²⁾. Кроме того, имеется еще целый ряд других красящих веществ, характерно изменяющих свою окраску при действии на них водородных ионов и потому применяемых в качестве индикаторов кислот. Так, напр., лакмус и лакмод окрашиваются кислотами в красный, конго — в синий цвет и т. д.

Распределение кислот по группам.

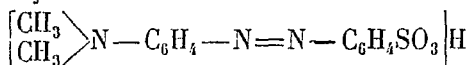
Для распределения кислот по группам я пользуюсь тем манускриптом, который Р. Вунзен (1878) опубликовал для своих учеников и который В. Мейер и я приняли, с разрешения Вунзена, в составленных нами: «Таблицах качественного анализа». Это распределение основано на различной растворимости **серебряных и бариевых солей**.

¹⁾ По А. Thiel'ю (Allgem. Ch. Ztg. 1904) из этого осадка хлористое серебро не может быть извлечено аммиаком, если незначительные количества его находятся наряду с большим количеством Hg_2Cl_2 . Поэтому Thiel обрабатывает осадок сначала бромной водой, причем соль закисл. ртути окисляется в соль окисл:



и переходит в раствор, а хлористое серебро остается нерастворенным. Фильтруют и испытывают остаток на его растворимость в аммиаке.

²⁾ Метилоранж или геллантин представляет собою диметиламидо-азобензолсульфоновую кислоту:



Группа I

состоит из кислот, серебряные соли которых нерастворимы ни в воде, ни в азотной кислоте, но бариевые соли которых в воде растворимы.

К этой группе принадлежат: галоидоводородные, железисто-синеродистоводородная, железосинеродистоводородная, роданистоводородная и хлорноватистая кислоты.

Группа II

содержит кислоты, серебряные соли которых растворимы в азотной кислоте, но труднорастворимы или нерастворимы в воде, и бариевые соли которых в воде растворимы.

Сюда относятся: сернистый, селенистый и теллуристый водород, азотистая, уксусная, циановая и фосфорноватистая кислоты.

Группа III

содержит кислоты, серебряные соли которых белого цвета и растворимы в азотной кислоте, бариевые же соли также растворяются в азотной кислоте, но труднорастворимы или нерастворимы в воде.

Сюда относятся: сернистая, селенистая, теллуристая, фосфористая, угольная, щавелевая, подноватая, борная, молибденовая (селеновая и теллуровая), винная, лимонная, метанирофосфорная кислоты.

Группа IV

содержит кислоты, серебряные соли которых окрашены и в азотной кислоте растворимы, бариевые же соли нерастворимы в воде, но растворимы в азотной кислоте.

Сюда относятся: фосфорная, мышьяковая, ванадиевая, мышьяковистая, серноватистая, хромовая и иодная кислоты.

Группа V

содержит кислоты, серебряные и бариевые соли которых в воде растворимы.

К ней относятся: азотная, хлорноватая, хлорная кислоты и кислоты марганца.

Группа VI

содержит кислоты, серебряные соли которых в воде растворимы и бариевые соли которых в азотной кислоте нерастворимы.

К ней относятся: серная, фтористоводородная и кремнефтористоводородная кислоты.

Группа VII

содержит огнесупорные кислоты, образующие со щелочами растворимые соли.

К ней относятся: кремневая, вольфрамовая, титановая, ниобовая, танталовая и цирконовая кислоты.

Группа I.

Азотнокислое серебро дает нерастворимый в азотной кислоте осадок.

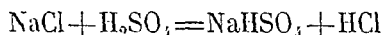
Хлористый барий не дает осадка.

Хлористоводородная кислота HCl.

Местонахождение. Хлористый водород встречается в малых количествах в продуктах выделения деятельных вулканов, но соли его, напротив, чрезвычайно распространены, главным образом, соли щелочных металлов (см. отдел металлов).

Получение. Хлористоводородная кислота получается путем обработки какого-либо хлористого металла концентрированной серной кислотой. Обыкновенно для этого пользуются поваренной солью, как наиболее дешевым хлористым соединением.

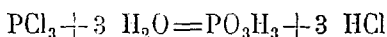
При действии серной кислоты на поваренную соль происходит уже на холоду обильное выделение хлористого водорода с образованием кислого сернокислого натрия.



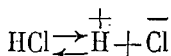
При нагревании кислый сернистый натрий, в свою очередь, действует на поваренную соль:



Помимо разложения хлористых соединений труднолетучей серной кислотой, хлористый водород получается еще путем разложения хлорангидридов кислот водою:

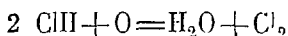


Свойства. Хлористый водород представляет собою бесцветный с острым запахом газ, дымящийся на влажном воздухе. Он очень легко растворяется в воде: 1 объем воды растворяет при обыкновенной температуре (18°C) 451 объем хлористого водорода. Уд. вес насыщенного хлористым водородом водного раствора = 1.2064, и в 100 гр. такого раствора содержится 42.3 гр. хлористого водорода. Уд. вес обыкновенной, чистой продажной кислоты 1.18—1.19 с содержанием 36—38% HCl. Водный раствор хлористого водорода принадлежит к наиболее сильным кислотам. В разбавленном растворе хлористоводородная кислота практически совершенно диссоциирована электролитически ¹⁾,



вследствие чего она является хорошим проводником электричества.

Чрезвычайно характерно отношение хлористого водорода к окислению: водород вполне сгорает, образуя воду, а хлор выделяется в свободном состоянии.



¹⁾ См. стр. 11.

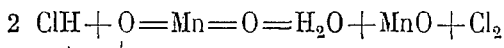
Такое окисление не может быть произведено кислородом воздуха или, вообще, кислородом—элементом¹⁾, но только, при известных условиях, кислородом в момент выделения.

Так, выделение хлора при нагревании (а часто уже на холоду) с концентрированной соляной кислотой производится следующими веществами:

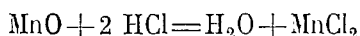
Перекисями (двуокисями) тяжелых металлов²⁾ и всеми солями азотной, азотистой, хлорноватой, хлорноватистой, хромовой, селеновой и теллуровой кислот.

1. Окисление хлористого водорода перекисями.

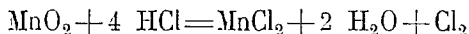
а) Двуокисью марганца:



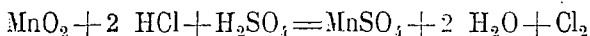
При этом только 1 атом кислорода двуокиси марганца идет на окисление, причем двуокись марганца восстанавливается в одноокись (закись), последний же, как основной окисел, дает с избытком хлористоводородной кислоты хлористый марганец:



так что вся реакция выразится уравнением:

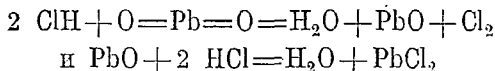


Для нейтрализации образующейся одноокиси марганца можно воспользоваться другими кислотами, лучше всего серной, отчего количество выделяющегося хлора увеличится в два раза:



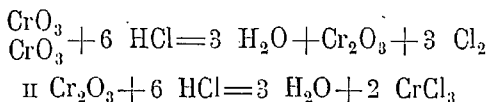
В первом случае выделяется только половина того количества хлора, которое имеется во взятой для реакции хлористоводородной кислоте, а во втором случае весь хлор.

б) Двуокисью свинца:



Вся реакция: $\text{PbO}_2 + 4 \text{HCl} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$

в) Хромовым ангидридом:



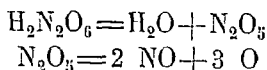
Вся реакция: $\text{Cr}_2\text{O}_6 + 12 \text{HCl} = 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{Cl}_2$

¹⁾ Только в присутствии катализаторов кислород воздуха действует на HCl окисляющим образом (способ Deacons'a).

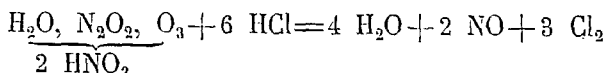
²⁾ Перекиси легких металлов с соляной кислотой не выделяют хлора, но выделяют перекись водорода, напр., $\text{BaO}_2 + 2 \text{HCl} = \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$.

Окисление хлористого водорода азотной кислотой и т. п.

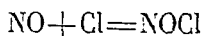
Как мы видели (введение, стр. 3, § 2), окисляющее действие азотной кислоты основано на отщеплении ангидрида, распадающегося затем на окись азота и кислород:



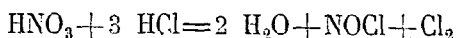
При действии концентрированной азотной кислоты на концентрированную хлористоводородную кислоту последняя окисляется освобождающимся кислородом ангидрида азотной кислоты с выделением хлора:



Часть хлора, однако, соединяется с окисью азота, образуя хлористый нитрозил (NOCl):



так что фактически реакция протекает по уравнению:



Царская водка. Так называют смесь, состоящую из 1 мол. азотной кислоты и 3 мол. хлористоводородной кислоты. Обыкновенно обе кислоты смешиваются не по весу, а по объему.

Таким образом, царская водка представляет собою хлорную воду с тою только разницей, что хлор в первой находится в состоянии выделения; поэтому понятно более энергичное действие царской водки по сравнению с обыкновенной хлорной водой. Подобно азотной кислоте, действуют азотистая, хлорноватая, хлорноватистая, хромовая, селеновая и теллуровая кислоты.

Хлористоводородная кислота одноосновна, соли ее называются хлоридами или хлористыми металлами.

Растворимость хлоридов.

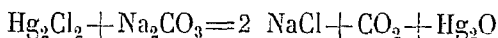
Большинство хлоридов растворимо в воде, нерастворимы:

Хлористая ртуть Hg_2Cl_2	Хлористое золото AuCl
Хлористое серебро AgCl	Хлористая платина PtCl_2
Хлористая медь Cu_2Cl_2	Хлорокись висмута BiOCl
Хлористый свинец PbCl_2	Хлорокись сурьмы SbOCl
Хлористый таллий TlCl	Хлорокись ртути $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}$

Эти в воде нерастворимые хлориды растворяются в крепкой соляной кислоте, за исключением хлористых серебра ¹⁾, золота и платины. В царской водке растворяются все, за исключением хлористого серебра. Таким образом, последнее является единственным хлоридом, нерастворимым в царской водке.

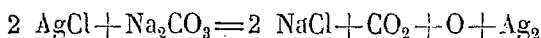
¹⁾ Хлористое серебро заметно растворяется в концентр. соляной кислоте.

Все нерастворимые хлориды, за исключением хлористого серебра, легко разлагаются при кипячении с раствором соды, напр.:



Путем фильтрования получается фильтрат, содержащий хлорид, свободный от тяжелого металла.

Но и хлористое серебро может быть разложено, именно путем сплавления его с содой:



а также и водородом в момент выделения (см. стр. 219, § 9).

Все расплывающиеся хлориды (хлористый литий, кальций) растворяются в абсолютном алкоголе, даже и в амиловом алкоголе.

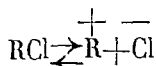
Хлористые калий, натрий и барий в концентрированной соляной кислоте почти совсем нерастворимы. Поэтому их легко отделить от большинства других хлоридов путем насыщения раствора хлористым водородом и затем фильтрованием.

Большая часть хлоридов нерастворима в эфире, растворимы: хлорная ртуть, хлорное и хлористое олово, хлорное золото и хлорное железо.

Реакции хлоридов мокрым путем.

Для реакций следует пользоваться нейтральным раствором какой-либо щелочной соли хлористоводородной кислоты.

Подобно хлористоводородной кислоте, большинство хлоридов в разбавленном водном растворе практически совершенно ¹⁾ электролитически диссоциировано:



Хлор хлористого водорода находится в растворе как ион, и ниже следующие реакции являются реакциями этого иона. Поэтому безразлично, какой хлорид применяется для этого, при условии, чтобы между имеющимися катионами не происходили побочные реакции. При употреблении солей щелочных металлов такие побочные реакции никогда не могут происходить, поэтому мы применяем всегда для реакций анионов нейтральные щелочные соли.

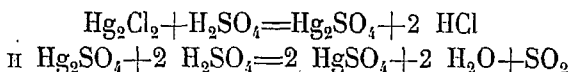
1. Разбавленная серная кислота (1 : 10) не реагирует ни на холоду, ни при нагревании.

2. Концентрированная серная кислота ²⁾ разлагает на холоду почти все, а при нагревании все хлориды. При этом образуется сернокислая соль и бесцветный хлористый водород, легко распознаваемый по запаху, образованию облака на влажном воздухе и в присутствии аммиака (палочка, смоченная аммиаком), а также по окрашиванию синей лакмусовой бумаги в красный цвет. Вода не мутится от хлористого водоворода; отличие от фтористого кремния.

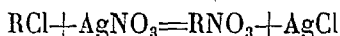
¹⁾ См. стр. 11.

²⁾ Эту реакцию производят с твердым хлоридом в пробирке.

С трудом разлагается хлористое серебро, хлорная и хлористая ртуть, последняя с выделением сернистого ангидрида, причем сначала образуется сернокислая соль закиси ртути, которая затем окисляется на счет кислорода серной кислоты в сернокислую соль окиси ртути:



3. Азотнокислое серебро выделяет белый творожистый осадок хлористого серебра:

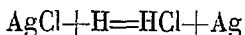


нерастворимый в азотной кислоте, растворимый в аммиаке, цианистом калии и серноватистокислом натрии (см. серебро).

Из аммиачного раствора хлористого серебра кислоты снова осаждают хлористое серебро. Из раствора в цианистом калии кислоты выделяют серебро в виде цианистого соединения. Для испытания раствора сернокислой соли закиси железа на присутствие ионов хлора раствор должен быть сильно подкислен азотной кислотой, в противном случае произойдет выделение металлического серебра (стр. 224, § 8), что легко может привести к ошибочному заключению. Поэтому наиболее надежный путь будет состоять в том, что раствор сернокислой соли закиси железа доводят до щелочной реакции, прибавляя раствор соды, кипятят и затем фильтруют. В фильтрате находясь кислоты в виде натриевых солей и избыток соды; последнюю нейтрализуют азотной кислотой и лишь затем раствор подвергают испытанию азотнокислым серебром.

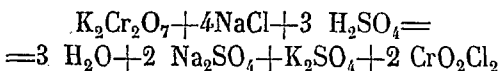
Точно таким же образом поступают, когда необходимо открыть хлор в растворимых хлоридах тяжелых металлов, а также и в нерастворимых хлоридах, которые, как уже было упомянуто, за исключением хлористого серебра, превращаются в растворимое состояние кипячением с раствором соды.

Для констатирования присутствия иона хлора в хлористом серебре к последнему прибавляют разбавленной серной кислоты, кусочек цинка и, слив через некоторое время с выделившегося металлического серебра раствор, пробуют последний азотнокислым серебром на хлор:

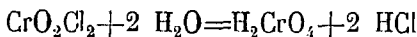


4. Хлористый барий, само собою разумеется, не дает осадка.

5. Двуххромовокислый калий и серная кислота. Если к сухому хлориду, находящемуся в небольшой реторте, прибавить порошка двуххромовокислого калия и концентрированной серной кислоты, то при нагревании будут выделяться бурые, похожие на бром пары, сгущающиеся в приемнике в бурюю жидкость (хлористый хромил CrO_2Cl_2):



Хлористый хромил, как хлорангидрид кислоты, легко расщепляется водою на хромовую и хлористоводородную кислоты:

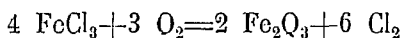


При действии едкого натра или кали получается хлористый щелочной металл и щелочная соль хромовой кислоты (желтого цвета). Подкислив этот раствор и взболтав его с эфиром и перекисью водорода, мы получим окрашенный в синий цвет эфирный слой ¹⁾, что служит признаком присутствия хромовой кислоты; а так как последняя может попасть в приемник только в присутствии хлорида, то этим самым доказывается и присутствие хлора. (Отличие от хрома и мода).

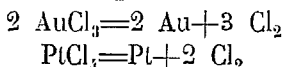
Отношение хлоридов к нагреванию.

Хлористые щелочные и щелочно-земельные металлы плавятся при накаливании на воздухе без заметного разложения.

Хлориды полуторных окисей (окислов состава R_2O_3) разлагаются более или менее сильно при накаливании на воздухе. Так, хлорное железо претерпевает почти количественное разложение на хлор и окись железа:



Хлориды золота и платиновых металлов распадаются при прокаливании до конца на металл и хлор:

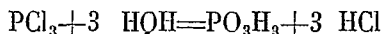


Остальные хлориды большею частью летучи без заметного разложения.

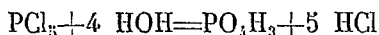
Открытие хлора в неэлектролитах.

Хлор встречается связанным не только с металлами, но и с металлоидами, напр., в виде соединений PCl_3 , PCl_5 , AsCl_3 , SbCl_3 , SbCl_5 , CCl_4 , SiCl_4 и т. п.

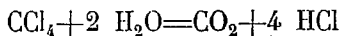
Все эти соединения, которые можно рассматривать как хлорангидриды кислот, всегда разлагаются водою с образованием хлористоводородной кислоты, легко открываемой обыкновенным путем. Такие соединения претерпевают гидролитическое расщепление обыкновенно уже при комнатной температуре. Так, треххлористый фосфор дает с водою фосфористую и хлористоводородную кислоты:



а пятихлористый фосфор—фосфорную и хлористоводородную кислоты:



Остальные хлорангидриды кислот распадаются точно таким же образом при обыкновенной температуре. Исключение представляет четыреххлористый углерод, разлагающийся на двуокись углерода и хлористый водород лишь при нагревании с водою в запаянной трубке:



Хлор, действуя на многие углеводороды, образует продукты замещения, которые являются неэлектролитами и поэтому не дают

¹⁾ См. стр. 82.

реакций на хлор; так, напр., нерастворимый в воде хлороформ (CHCl_3) при взбалтывании с водным раствором азотнокислого серебра не дает осадка хлористого серебра. Чтобы в таких соединениях, которых в органической химии очень много, открыть хлор или вообще галогид, мы должны превратить его в хлористый водород (галогидоводородную кислоту), для чего служат следующие методы:

1. Способ Карюса. Исследуемое вещество нагревают с дымящейся азотной кислотой в запаянной трубке в присутствии азотнокислого серебра, причем происходит полное разложение органического соединения, и галогид превращается в галогидоводородную кислоту, которая вступает с азотнокислым серебром в обменное разложение, образуя серебряную соль галогидоводородной кислоты; последняя, будучи отфильтрована, после восстановления посредством цинка и серной кислоты дает галогидоводородную кислоту, которую исследуют вышеприведенными реакциями.

2. Определение путем прокаливания с известью. В небольшую, длиной в 25 см. и шириною в 1 см., трубку из туго-плавкого стекла, один конец которой запаян, всыпают сначала небольшой слой свободной от хлора зерновой извести, затем смесь исследуемого вещества с известью и, наконец, больший слой зерновой извести.

Посредством легкого постукивания трубкой образуют канал между верхней стенкой ее и известковым слоем для прохода газов, выделяющихся при нагревании. Затем трубку кладут горизонтально на небольшую газовую печь и нагревают сначала переднюю часть известкового слоя до темно-красного каления, затем задний слой и постепенно подвигаются вперед, пока содержимое всей трубки не нагреется до темно-красного каления.

При этом органическое вещество совершенно разрушается, хлор же соединяется с известью, образуя хлористый кальций.

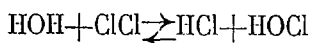
По охлаждении трубки содержимое ее растворяют в очень разбавленной азотной кислоте, фильтруют для отделения от угля и фильтрат пробуют на присутствие хлорных ионов посредством азотнокислого серебра.

3. Определение посредством прокаливания с натрием. В узкую пробирку (капельную трубку) всыпают немного исследуемого сухого вещества, затем маленький кусочек очищенного от петролеума натрия, поверх натрия снова испытуемое вещество и все прокалывают на пламени бунзеновской горелки. Происходящее при этом обменное разложение сопровождается световым эффектом (смесь сильно раскаляется). Еще горячую трубку бросают в стаканчик с водой, причем трубка лопается, и образующийся хлористый натрий наряду с другими натриевыми соединениями легко растворяется. Фильтруют, фильтрат подкисляют азотной кислотой и пробуют на хлор (галогиды) азотнокислым серебром.

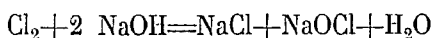
Свободный хлор и хлорноватистая кислота.

Хлор, получающийся путем окисления хлористоводородной кислоты и при прокаливании некоторых хлоридов, представляет собою зеленовато-желтый газ с удушливым запахом. Вода поглощает его, а именно при 10°C около 2.7 объемов на 1 объем воды, причем образуется

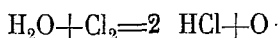
хлорная вода, жидкость зеленовато-желтого цвета, дурно пропускающая электрический ток, но все-таки лучше, чем чистая вода. Последнее служит доказательством присутствия свободных ионов. Чрезвычайно малые количества хлора вступают в реакцию с водою, образуя хлористоводородную и хлорноватистую кислоты (HOCl) ¹⁾:



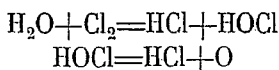
Если же образующиеся кислоты нейтрализовать щелочью, то реакция протекает количественно по уравнению слева направо:



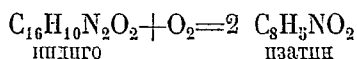
Хлорная вода действует сильно окисляющим образом (см. стр. 3); объясняют это предположением, что водород воды соединяется с хлором, а кислород выделяется в свободном состоянии:



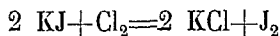
Кажется, что следующее объяснение более правильно: сначала образуются хлористоводородная и хлорноватистая кислоты, последняя затем распадается на хлористый водород и кислород:



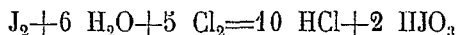
Подобное разложение хлорной воды происходит очень медленно в темноте, под влиянием света быстрее, а в присутствии способных окисляться веществ — тотчас. На этом основана белящая способность хлорной воды. Так, раствор индиго обесцвечивается, причем индиго окисляется в изатин:



Хлорная вода, прибавленная к раствору иодистого калия, выделяет иод, и раствор окрашивается в желтый или бурый цвет:



Если такой желтый раствор взболтать с сернистым углеродом или хлороформом, то последние окрасятся от извлеченного ими иода в красно-фиолетовый цвет. От прибавления большого количества хлорной воды раствор снова обесцветится, так как иод окисляется при этом в бесцветную иодноватую кислоту:

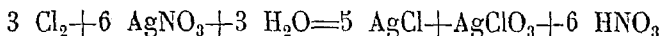


Для констатирования свободного иода можно, вместо сернистого углерода и т. п., воспользоваться крахмальным клейстером, дающим с иодом синее окрашивание (см. иод).

Азотнокислое серебро выделяет из хлорной воды белый осадок хлористого серебра, но осаждение это неполное, так как $\frac{1}{6}$ ч. всего

¹⁾ A. Jakowkin. Zeitschr. f. phys. Ch. 29 (1899), стр. 213 и Chem. Centralbl. 1899, II, стр. 745.

имеющегося хлора превращается в растворимое хлорноватокислородное серебро:



Поэтому, чтобы выделить количественно азотнокислым серебром хлор из хлорной воды в виде хлористого серебра, необходимо хлорную воду перевести в хлористоводородную кислоту.

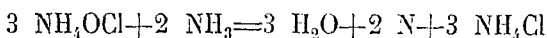
Это производится обработкой:

1. Аммиаком в избытке.

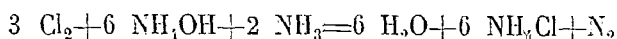
Сначала образуется хлористый и хлорноватистокислый аммоний:



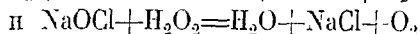
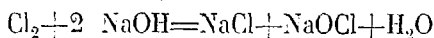
Хлорноватистокислый аммоний тотчас окисляет еще имеющийся аммиак, выделяя азот:



Поэтому вся реакция выразится уравнением:

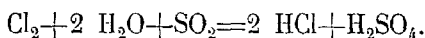


2. Перекисью водорода в присутствии едких щелочей:



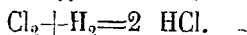
Хлорную воду приливают к избытку щелочного раствора перекиси водорода, кипятят для разложения избытка перекиси водорода, подкисляют азотной кислотой и осаждают хлор раствором азотнокислого серебра.

3. Сернистой кислотой. К хлорной воде приливают избыток сернистой кислоты или сернистокислой щелочи, причем тотчас происходит восстановление:

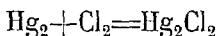


Затем прибавляют азотной кислоты и кипятят для окисления избытка сернистой кислоты, после чего осаждают раствором серебра.

4. Водородом в момент выделения. Цинк и серная кислота и т. п.



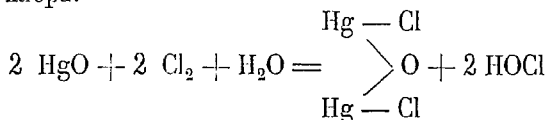
Металлическая ртуть при действии на нее хлора при обыкновенной температуре превращается в хлористую ртуть:



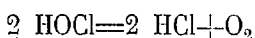
Поэтому при взбалтывании хлорной воды с металлическою ртутью до исчезновения запаха хлора получается нейтральный свободный от хлора раствор. Если же в хлорной воде была соляная кислота, то раствор будет иметь кислую реакцию и с азотнокислым серебром дает хлористое серебро, потому что соляная кислота не действует на ртуть. Этой реакцией пользуются для открытия хлористоводородной кислоты в присутствии хлора.

Хлорноватистая кислота HOCl .

Образование. Раствор свободной хлорноватистой кислоты получают путем взбалтывания хлорной воды с желтой окисью ртути до исчезновения запаха хлора:

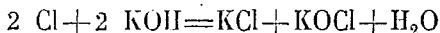


При этом образуется бурая нерастворимая в воде хлорокись ртути и в растворе хлорноватистая кислота. Слив с основной ртутной соли жидкость и подвергнув последнюю перегонке, получают чистый раствор хлорноватистой кислоты, которая, однако, под влиянием света скоро разлагается на хлористый водород и кислород:



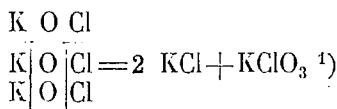
Хлорноватистая кислота представляет собою сильно белящее средство: лакмус и индиго быстро обесцвечиваются ею.

Хлорноватистоокислые соли щелочных металлов (гипохлориты) известны только в растворе; они получаются путем нейтрализации кислоты разбавленным раствором едкого кали или натра, удобнее — путем пропускания хлора в холодный разбавленный раствор едкого кали или натра:



Аммониевую соль нельзя получить, так как она в момент своего образования тотчас разлагается избытком аммиака (см. стр. 230).

Все хлорноватистоокислые соли чрезвычайно легко переходят в присутствии избытка хлора при нагревании в хлорноватокислую и хлористую соли (см. стр. 114):



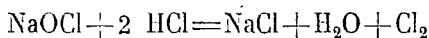
поэтому получение гипохлоритов должно производиться всегда в холодном разбавленном растворе в присутствии избытка едкой щелочи.

Важнейшим гипохлоритом в продаже является хлорная известь (белильная), получающаяся путем пропускания хлора при обыкновенной температуре через едкую известь.

Реакции мокрым путем.

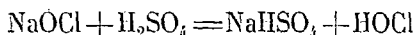
Все хлорноватистоокислые соли растворяются в воде и разлагаются кислотами, даже угольной кислотой.

1. Хлористый водород окисляется ими с выделением хлора:

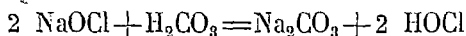


¹⁾ KOCl в присутствии 40 или более процентов KOH разлагается при нагревании на KCl с выделением кислорода, причем хлорноватокислая соль не образуется (*F. Winteler. Zeitschr. f. angew. Ch.* 33 (1902), стр. 778).

2. Серная кислота разлагает гипохлориты с выделением хлорноватистой кислоты:



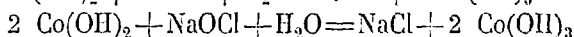
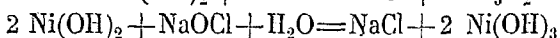
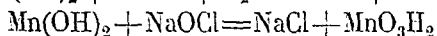
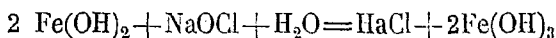
точно так же реагирует и угольная кислота:



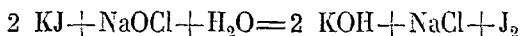
Вследствие того, что хлорноватистокислые соли так легко разлагаются с образованием хлора или хлорноватистой кислоты, они обладают большой белящей способностью; индиговый раствор (раствор индиго в серной кислоте) обесцвечивается ими тотчас.

Хлорноватистокислые соли действуют окисляющим образом при обыкновенной температуре не только в кислом, но и в щелочном растворе (отличие от хлорноватой кислоты); многие гидраты окисей металлов переводятся ими в продукты высшей степени окисления.

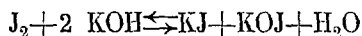
Гидрат закиси железа легко окисляется в бурый гидрат окиси, гидраты закиси марганца, никкеля и кобальта — в гидраты окисей буро-черного цвета.



3. Иодно-калиевый крахмал в слабощелочном растворе окрашивается хлорноватистокислыми солями в синий цвет, вследствие выделения йода:

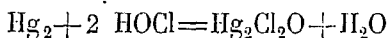


Эта реакция не протекает количественно, потому что под действием, в свою очередь, на образующийся едкий калий, причем получаются иодноватистокислый и иодистый калий:



Но так как эта реакция обратима, следовательно, зависит от действующей массы едкого кали, то в разбавленном растворе всегда должно быть достаточное количество йода для получения синего окрашивания.

4. Металлическая ртуть. При взбалтывании свободной хлорноватистой кислоты с ртутью образуется нерастворимая в воде, но растворимая в соляной кислоте хлорокись ртути (бурого цвета):



Свободный хлор при тех же условиях при взбалтывании с металлической ртутью образует белую хлористую ртуть, нерастворимую в воде и соляной кислоте.

Этим свойством пользуются для открытия хлорноватистой кислоты в присутствии свободного хлора. Смесь взбалтывают с ртутью до тех пор, пока проба раствора не будет больше окрашивать иодно-крахмальной бумаги в синий цвет, после чего жидкость осторожно

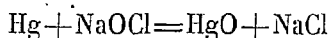
сливают, прибавляют к остатку соляной кислоты и взбалтывают; при этом образовавшаяся, благодаря хлорноватистой кислоте, хлорогись ртути растворяется:



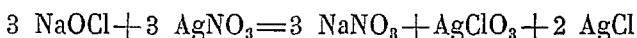
между тем как хлористая ртуть остается нерастворенной.

Появление черного осадка сернистой ртути при пропускании сероводорода в отфильтрованный раствор указывает на присутствие хлорноватистой кислоты.

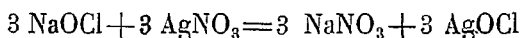
Соли хлорноватистой кислоты относятся к ртути иначе, чем свободная кислота: они дают нерастворимую окись ртути и растворимую соль соляной кислоты:



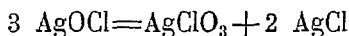
5. Азотнокислое серебро производит в растворах хлорноватисто-кислых солей неполное осаждение хлористого серебра. Третья часть хлора остается в растворе в виде хлорноватокислой соли:



Сначала образуется неустойчивая серебряная соль хлорноватистой кислоты:



которая тотчас расщепляется на хлорноватокислое и хлористое серебро:

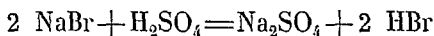


Хлорноватистая кислота отличается от хлора своим отношением к ртути, от хлористоводородной кислоты — окисляющим действием и от хлорноватой кислоты — осаждаемостью посредством азотнокислого серебра и окисляющим действием в щелочном растворе.

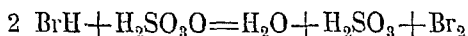
Бромистоводородная кислота HBr.

Местонахождение. Бром в природе встречается, как постоянный спутник хлора; поэтому его находят в морской воде и во многих минеральных водах.

Получение. Бромистый водород получается путем обработки какого-либо бромистого соединения концентрированной серной кислотой:



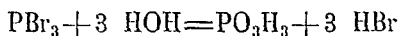
Бромистый водород, полученный таким путем, не чист: он всегда содержит бром, так как часть бромистого водорода окисляется серной кислотой:



Чем концентрированнее серная кислота, тем обильнее количество образующегося брома.

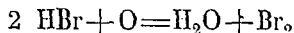
Разбавленная серная кислота (3 H₂SO₄ : 1 H₂O) дает бромистый водород, почти свободный от брома.

Совершенно чистым бром получается при разложении многих бромангидридов кислот, напр., трехбромистого фосфора, водю:

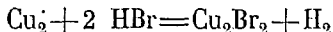


Свойства. Бромистый водород, подобно хлористому водороду, представляет собою бесцветный с острым запахом газ, дымящий на влажном воздухе и образующий с аммиаком белые пары бромистого аммония. Он очень легко растворяется в воде. Концентрированный водный раствор, содержащий 82% бромистого водорода, имеет уд. в. 1.78. Сродство брома к водороду меньше, чем хлора, и больше, чем сродство иода.

В то время, как хлористый водород неограниченно долго сохраняется в водном растворе, раствор бромистого водорода уже через короткое время становится бурым вследствие выделения брома. Бромистый водород окисляется даже кислородом воздуха:



Так как бромистый водород расщепляется значительно легче, чем хлористый водород, на свои составные части, то он энергичнее действует на металлы, даже на такие, с которыми хлористый водород совсем не реагирует. Так, медь растворяется в бромистоводородной кислоте с выделением водорода и образованием бромистой меди:



Мы уже говорили, что бромистый водород окисляется кислородом воздуха; поэтому, что само собой разумеется, окисление его еще быстрее совершается кислородом в момент выделения. Он окисляется с выделением брома перекисями, азотно-, азотисто- и хромовокислыми солями и т. п., точно так же, как и хлор, при условии применения для этого концентрированных растворов.

Бромистоводородная кислота представляет собою одноосновную кислоту; соли ее называются бромистыми металлами или бромидами.

Растворимость бромидов аналогична растворимости хлоридов.

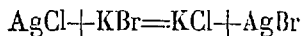
Реакции мокрым путем.

1. Разбавленная серная кислота (1 : 10) не выделяет из бромидов на холоду бромистого водорода, но выделяет его из бромидов щелочных металлов при нагревании.

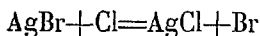
2. Концентрированная серная кислота выделяет из всех бромидов при нагревании бромистый водород и бром. Раствор окрашивается в бурый цвет, и при нагревании его бром выделяется в виде желто-бурых паров (отличие от хлористого водорода), которые содержат бромистый водород, дымятся на влажном воздухе, обладают острым запахом и не дают мути с водой (отличие от фтористого водорода и кремнефтористоводородной кислоты).

3. Азотнокислое серебро дает желтоватый, творожистый осадок бромистого серебра, нерастворимый в азотной кислоте, растворимый в аммиаке, цианистом калии и серноватистокислым натрий. Кислоты снова выделяют из аммиачного раствора бромистое серебро.

При обработке хлористого серебра бромистым калием оно превращается в бромистое серебро:



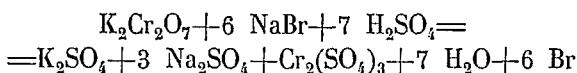
Действуя же хлором при нагревании на бромистое серебро, легко превращают последнее в хлористое серебро:



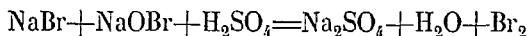
4. Хлорная вода выделяет из всех растворимых бромидов бром, растворяющийся в сернистом углеводе или хлороформе, причем раствор окрашивается в бурый цвет; избыток хлорной воды превращает бром в хлористый бром (BrCl) винно-желтого цвета (отличие от иода).

5. Двухромовокислый калий не выделяет на холоду в присутствии разбавленной серной кислоты брома из водных растворов бромидов; при взбалтывании раствора с сернистым углеводом последний остается бесцветным (отличие от иода).

6. Двухромовокислый калий и концентрированная серная кислота. При перегонке облитой концентрированной серной кислотой смеси твердого бромида с твердым двухромовокислым калием получается, как и при хлоридах, бурого цвета дестиллят, состоящий исключительно из брома и не содержащий совсем хрома:



Если прилить к дестилляту разбавленного раствора едкого натра, то получается бесцветный, иногда окрашенный в бледно-желтый цвет раствор, который, будучи подкислен разбавленной серной кислотой, окрашивается в бурый цвет, вследствие выделения брома (отличие от хлора):



7. Азотистая кислота не выделяет брома на холоду из разбавленных растворов бромидов (отличие от иода).

Открытие брома в неэлектролитах

производится точно так же, как и открытие хлора (см. стр. 228).

Свободный бром,

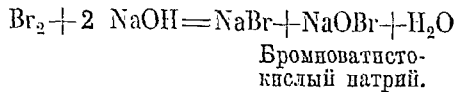
получающийся путем окисления бромистого водорода, представляет собою при комнатной температуре жидкость бурого цвета, водный раствор которой окрашен также в бурый цвет (холодная бромная вода содержит 2—3% растворенного брома). В концентрированной соляной кислоте растворяется при комнатной температуре значительно больше брома: насыщенный раствор содержит около 13% брома.

Бром, подобно хлору, представляет собою сильно белящее (окисляющее) вещество, которое непосредственно соединяется с ртутью, образуя нерастворимую бромистую ртуть.

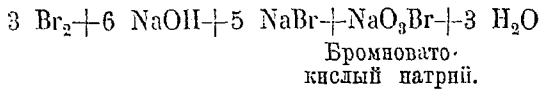
Открытие бромистого водорода в присутствии брома производится точно так же, как и открытие хлористого водорода в присутствии хлора (см. стр. 230).

На щелочи бром действует точно так же, как и хлор:

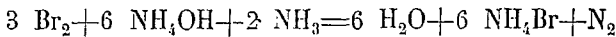
a) на холоду в разбавленном растворе:



b) при нагревании:



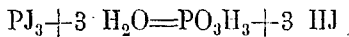
c) на аммиак:



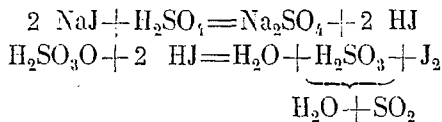
Иодистоводородная кислота HI.

Местонахождение. В природе под встречается в виде подистой и подноватокислой солей¹⁾, чаще всего в виде подистой, причем его всегда находят в небольших количествах наряду с хлором и бромом, напр., в морской воде, минеральных водах и т. д.

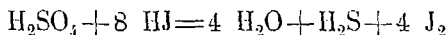
Получение. Иодистый водород может быть получен в чистом виде путем разложения поданигридов кислот водою:



Пытаясь добыть подистый водород путем разложения иодистых металлов серной кислотой, даже разбавленной, мы получим еще значительно менее чистый продукт, чем при получении таким же путем бромистого водорода, вследствие весьма слабого сродства вода к водороду. Получающийся таким образом подистый водород всегда смешан с значительными количествами вода и продуктами восстановления серной кислоты; последние, в зависимости от концентрации друг на друга действующих тел, различны. Так, при относительно большом количестве концентрированной серной кислоты получается сернистый ангидрид:



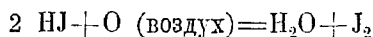
При большом же количестве подистого водорода серная кислота восстанавливается в сернистый водород:



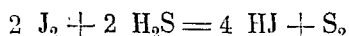
Если нагреть в пробирке большое количество подистого калия с малым количеством концентрированной серной кислоты, то выделяется серого цвета твердый под, улетучивающийся при нагревании в виде фиолетовых паров. Кроме того, выделяется подистый и сернистый водород; последний узнается по производимому им черному окрашиванию бумаги, пропитанной какой-нибудь свинцовой солью (см. сероводород).

¹⁾ В чилийской селитре в количествах, доходящих до 0.5%.

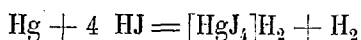
Свойства. Иодистый водород представляет собою бесцветный с острым запахом газ, сильно дымящий на влажном воздухе. Он растворяется легко в воде, образуя сильно дымящуюся жидкость уд. в 1.99—2.0. Вследствие малого сродства иода к водороду, водный раствор иодистого водорода еще менее устойчив, чем таковой же бромистого водорода: в весьма непродолжительное время он окрашивается выделяющимся иодом в бурый цвет:



При действии сероводорода на такой побуревший раствор происходит обесцвечивание последнего с выделением серы:



Вследствие своей неустойчивости иодистый водород действует на такие металлы, с которыми не реагирует ни хлористый, ни бромистый водород; так, ртуть легко им растворяется с выделением водорода:



Иодистый водород еще значительно легче, чем хлористый и бромистый водород, окисляется перекисями, азотно-, азотисто-, хромовокислыми солями и т. п. с выделением иода; для этого достаточно даже действия на холоду очень разбавленных растворов азотистой и хромовой кислот (об этом см. ниже).

Иодистоводородная кислота представляет собою одноосновную кислоту; соли ее называются иодидами или иодистыми металлами.

Растворимость иодидов почти аналогична растворимости хлоридов и бромидов. Двуйодистая ртуть (HgJ_2) и двуйодистый палладий (PdJ_2) в воде нерастворимы, между тем как соответствующие хлористые и бромистые соединения растворимы.

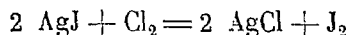
Реакции мокрым путем.

1. Разбавленная серная кислота (1 : 10) не выделяет на холоду из иодидов иодистого водорода, напротив, на иодистые щелочи при нагревании серная кислота заметно действует.

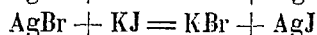
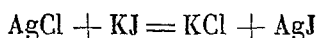
2. Концентрированная серная кислота реагирует уже на холоду (см. стр. 236).

3. Азотнокислое серебро выделяет желтый творожистый осадок иодистого серебра, нерастворимый в азотной кислоте, очень мало растворимый в аммиаке¹⁾, легко в цианистом калии и серноватистокислом натрии.

Иодистое серебро легко превращается при действии на него хлора в хлористое серебро:



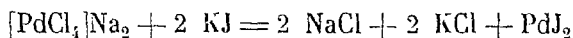
Напротив, хлористое и бромистое серебро при обработке раствором иодистого калия переходят в иодистое серебро:



¹⁾ При обработке аммиаком иодистого серебра последнее приобретает более светлую окраску.

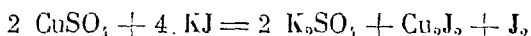
4. Свинцовые соли осаждают желтый подистый свинец, растворимый в большом количестве горячей воды, при этом получается прозрачный раствор, из которого при охлаждении выделяются пластинки PbJ_2 , золотисто-желтого цвета.

5. Хлористый палладий (лучше всего применять натриевую соль палладистохлористоводородной кислоты $([PdCl_4]Na_2)$ осаждают из разбавленных растворов какого-нибудь подида подистый палладий черного цвета (отличие от брома и хлора):

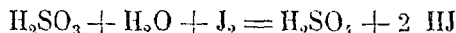


легко растворимый в избытке подистого калия.

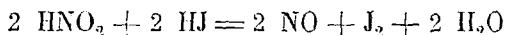
6. Соли окиси меди восстанавливаются подидами с выделением окрашенной в бурый цвет смеси, состоящей из подистой меди и пода:



От прибавления к раствору сернистой кислоты Cu_2J_2 выделяется почти совершенно белой, потому что под превращается в подистый водород:



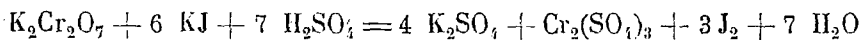
7. Азотистая кислота. От прибавления к разбавленному раствору подида азотистой кислоты выделяется под, отчего раствор окрашивается в желтый или бурый цвет (отличие от бромидов):



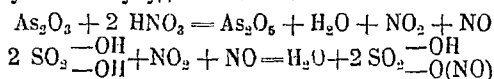
Эту чрезвычайно чувствительную реакцию производят лучше всего следующим образом:

К испытуемому раствору прибавляют несколько капель нитрозы ¹⁾, приливают сернистого углерода или хлороформа и взбалтывают, причем последние увлекают из водного раствора под и окрашиваются в красно-фиолетовый цвет. Иод также может быть узнан по синему окрашиванию крахмального клейстера (об этом см. главу о свободном поде).

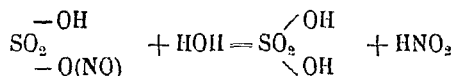
8. Двухромовокислый калий выделяет на холоду в присутствии разбавленной серной кислоты из растворов подидов под, который может быть открыт путем взбалтывания с хлороформом или сернистым углеродом (отличие от брома):



¹⁾ Нитрозу получают путем нагревания мышьяковистого ангидрида с азотной кислотой уд. в. 1:30—1:35 и пропусканием выделяющейся при этом газовой смеси (NO_2 и NO) в серную кислоту уд. в. 1:75—1:80:

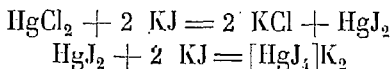


Сернокислый раствор нитрозил-серной кислоты $SO_2 \begin{matrix} -OH \\ -O(NO) \end{matrix}$ называют нитрозой. Раствор долго сохраняется, но водою разлагается, образуя азотистую и серную кислоты:

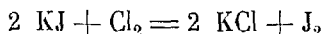


При нагревании смеси из твердого иода и твердого двуххромово-кислого калия с концентрированной серной кислотой получают по вышеприведенному уравнению иод, перегоняющийся с водяными парами и сгущающийся в приемнике. В дистилляте, однако, хром не находится (отличие от хлора).

9. Хлорная ртуть выделяет ярко-красную иодную ртуть, растворимую в избытке иодистого калия:

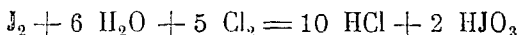


10. Хлорная вода выделяет из иодидов иод:



окрашивающий сернистый углерод в красно-фиолетовый и крахмальный клейстер в синий цвет.

Красно-фиолетовая окраска сернистого углерода исчезает от избытка хлорной воды, так как иод окисляется при этом в бесцветную иодноватую кислоту:



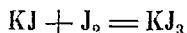
Открытие иода в неэлектролитах.

Производится точно так-же, как указано при хлоре. (См. стр. 228.)

Свободный иод

представляет собою похожие на графит кристаллические чешуйки серого цвета, с уд. весом 4.94 при 17°С. Он плавится при 114°С (следовательно, при той же температуре, что и сера), но уже при комнатной температуре начинает улетучиваться и при 200° совершенно превращается в фиолетовый пар.

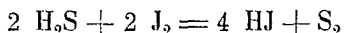
В воде иод очень мало растворяется (100 ч. воды растворяют 0.02 ч. иода), лучше в спирте и эфире, окрашивая последние в бурый цвет; еще легче в сернистом углероде и хлороформе с красно-фиолетовой окраской, так что при взбалтывании несколько раз водного раствора иода с этими растворителями весь иод может быть ими извлечен. Еще лучше растворяется иод в иодистом водороде или в иодистых щелочах. Растворы окрашены в бурый цвет, причем образуется трехиодистый водород или трехиодистый щелочной металл:



Продажный иод всегда содержит примесь воды, хлора, брома и часто циана (иодистый циан).

Иод в водном растворе является слабым окислителем.

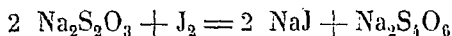
При действии сероводорода на водный раствор иода последний обесцвечивается и мутится вследствие выделения серы:



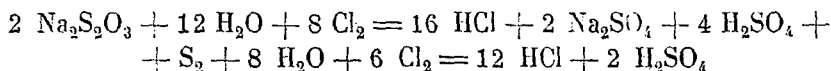
Иод в твердом состоянии при комнатной температуре не действует на сернистый водород, так как для получения иодистого водорода, соединения эндотермического, необходим приток тепла. Необходи-

димая для этой реакции теплота в водном растворе получается от растворения образовавшегося иодистого водорода. В неспособности твердого иода действовать на сероводород и в способности его разлагать мышьяковистый водород (см. стр. 177) мы находим средство для получения из сернистого железа, содержащего мышьяк, сероводорода, не содержащего мышьяка. Для этого смесь газов пропускают над твердым иодом, причем мышьяковистый водород удерживается последним.

Серноватистокислый натрий обесцвечивает растворы иода с образованием тетратиновокислого и иодистого натрия:



Хлор и бром так же, как и иод, реагируют с серноватистокислым натрием, если только они не находятся в избытке; в противном случае реакция может пойти дальше. Они окисляют образовавшуюся тетратиновокислую соль в сульфат и серную кислоту с выделением серы, которая, вследствие дальнейшего на нее действия галогенов, постепенно превращается в серную кислоту:



Подобно иоду действуют и другие слабые окислители, как, напр., соли окиси железа и меди (см. серноватистую кислоту).

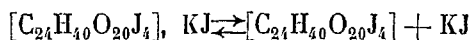
Крахмальный клейстер. Свободный иод окрашивает крахмальный клейстер в синий цвет, но только в присутствии иодистого водорода или растворимых иодидов. Относительно состава синего вещества, «иодного крахмала», мнения расходятся. Одни считают иодный крахмал химическим соединением, другие же твердым раствором ¹⁾.

¹⁾ Под названием «твердый раствор» Вант-Гофф понимает твердый однородный комплекс нескольких тел, отношение между количествами которых может меняться без нарушения однородности. К твердым растворам Вант-Гофф прежде всего относит изоморфные смеси: при этом указывает, что могут быть случаи, когда вещества способны смешиваться во всех отношениях, напр.: квасцы; эти случаи аналогичны смешению жидкостей во всех отношениях, напр., смешению спирта с водой; в других случаях способность образовывать изоморфные смеси ограничена; напр., BeSO_4 и BeSeO_4 , подобно воде и эфиру, способны смешиваться во всех отношениях. К этой же категории относятся и смешанные кристаллы (Mischkrystalle,) т.-е. кристаллы, образованные телами, между химическим составом которых не проявляется сходства, дающего возможность считать эти тела за изоморфные, напр., смешанные кристаллы NH_4Cl и FeCl_2 .

К твердым же растворам относятся Вант-Гоффом и окрашенные кристаллы, как встречающиеся в природе, так и полученные искусственно. Далее, как твердые растворы он рассматривает стекла и, наконец, продукты поглощения газов металлами, напр., палладием.

Аналогия между твердыми и жидкими растворами проявляется и в явлениях диффузии, напр., углерода в железо, углерода в фарфор, затем в способности твердых тел, напр., стекла, проводить ток электролитически, в способности металлов, напр., цинка, осажденных электролитически на платину, проникать вглубь и т. п. Раз существует явление диффузии, то должно быть осмотическое давление, а следовательно, выводимые на основании осмотического давления законы применимы и к твердым растворам. Прилагая выводы теории жидких растворов к твердым, приходим к заключению, что упругость паров у твердых растворов должна быть меньше, чем у чистых веществ; Вант-Гофф приводит наблюдение Гауэра над скоростью выветривания солей, содержащих кристаллизационную воду; оказывается,

По Mylius'y ¹⁾ «иодный крахмал» представляет собою иодистоводородное соединение продукта присоединения к крахмалу иода: соединение это содержит около 18% иода. Формула его—(C₂₄H₄₀O₂₀J₄),HJ. Оно вполне обладает характером кислоты. При образовании иодного крахмала в нейтральном растворе в присутствии иодидов, образуются соли этой кислоты, из которых Mylius'y удалось выделить бариевую соль. Соли эти могут быть рассматриваемы, как комплексные соли, подобные карналлиту (MgCl₂, KCl). Как таковые, они должны в разбавленном растворе распадаться по нижеприведенному уравнению на свои компоненты; напр., калиевая соль:



Если C₂₄H₄₀O₂₀J₄ бесцветен, раствор при этом должен обесцветиться; с увеличением концентрации иодида должно произойти уменьшение диссоциации, и синее окрашивание снова должно появиться, что в действительности и происходит. Если приливать по каплям к водному раствору крахмала водного раствора иода (получающегося путем взбалтывания иода с водой), то в местах падения капель образуется слабое синее окрашивание, тотчас исчезающее при помешивании. Иодистый калий (или какой-нибудь другой иодид), прибавленный к бесцветному раствору, тотчас вызывает появление не исчезающего синего окрашивания.

Преходящее синее окрашивание, вызываемое первой каплей иодного раствора, происходит, вероятно, по той причине, что иод вступает с крахмалом в реакцию замещения и дает иодистый водород, отчего создаются условия для образования иодного крахмала.

Что крахмальный раствор, содержащий иодид, чувствительнее чистого водного раствора крахмала — представляет собою уже давно известный факт.

Открытие хлористо-, бромисто- и иодистоводородной кислот при совместном их присутствии.

Предположим, что исследуемый раствор содержит соли щелочных металлов вышеприведенных кислот. Половину его употребляют для испытания на бром и иод, а другую половину—на хлор.

а) Испытание на бром и иод.

1) Раствор подкисляют разбавленной серной кислотой, приливают около 1 ж. см. бесцветного сероуглерода или хлороформа, прибавляют несколько капель хлорной воды и взбалтывают. В присутствии иода,

что диэтиловый окисленный свинец выветривается гораздо легче, чем изоморфные смеси этой соли с небольшими количествами кальциевой и стронциевой солей; то же наблюдается у смеси железных и алюминиевых квасцов и муравьинокислой меди при прибавлении муравьинокислого кальция или стронция. Отсюда Вант-Гофф выводит, что в твердых растворах упругость меньше, чем в чистых веществах. Основываясь на этом, он дает объяснение неправдоподобия, замечающимся при замерзании растворов. (А. Сперанский. «О твердых растворах, образуемых двумя компонентами»; по этой интересной работе читатель сможет подробно и обстоятельно ознакомиться с твердыми растворами. *Ред.*

¹⁾ Mylius. В. В. 20, стр. 688 и С. Lonnes. Zeitschr. f. anal. Ch. XXXIII, 409.

сероуглерод окрашивается в красно-фиолетовый цвет даже тогда, когда в растворе находится также и бром.

Для открытия брома продолжают приливать хлорную воду, причем красно-фиолетовая окраска сероуглерода исчезает, как только иод вполне окислится в иодноватую кислоту; сероуглерод после этого принимает бурю окраску брома и при дальнейшем прибавлении хлорной воды окрашивается в винно-желтый цвет.

2. Для выделения иода часто бывает более удобным пользоваться, вместо хлорной воды, азотистой кислотой (особенно при очень малых количествах иода, какие встречаются, напр., в минеральных водах). При этом поступают следующим образом: испытуемый на иод и бром раствор слабо подкисляют разбавленной серной кислотой, прибавляют сероуглерода и несколько капель нитрозы¹⁾ и затем взбалтывают. Появление красно-фиолетовой окраски указывает на присутствие иода. Для открытия брома сливают с сероуглерода водный раствор и фильтруют его через смоченный водой фильтр для удаления подвешенных в нем окрашенных в фиолетовый цвет капелек сернистого углерода, которые при фильтрации остаются на фильтре. К полученному фильтрату приливают хлорной воды и снова взбалтывают с сернистым углеродом: окрашивание последнего в бурый цвет указывает на присутствие брома.

б) Испытание на хлор.

Простейший и наиболее точный способ отделения хлора от брома и иода состоит в дробном осаждении посредством азотнокислого серебра. Если к раствору, содержащему все три галоида в форме галоидных металлов, прибавлять по каплям разбавленного раствора азотнокислого серебра, то сначала осаждается иод в виде желтого иодистого серебра, затем бром также в виде желтой серебряной соли и, наконец, хлор в виде совершенно белого хлористого серебра. Поэтому поступают следующим образом: несколько капель испытуемого раствора подкисляют азотной кислотой, прибавляют одну каплю разбавленного раствора азотнокислого серебра (1 : 100), кипятят и взбалтывают, причем образующийся осадок свертывается. В присутствии брома или иода осадок окрашен в желтый цвет. Осадок отфильтровывают, к фильтрату снова прибавляют каплю азотнокислого серебра и т. д. до тех пор, пока, наконец, не получится совершенно белый²⁾ осадок хлористого серебра; в отсутствии хлора белый осадок, конечно, не образуется.

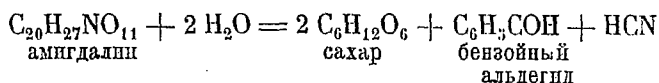
Цианистоводородная (синеродистоводородная, синильная) кислота HCN .

Местонахождение. Водородное соединение одновалентного радикала— $\text{C}\equiv\text{N}$, циана (синерода), в свободном состоянии редко встречается в природе. Оно находится во всех частях одного растущего на

¹⁾ См. стр. 238.

²⁾ Чтобы убедиться в том, приобрел ли уже осадок чисто-белый цвет или сохранил еще бледно-желтую окраску, лучше всего его отфильтровать: малейшая желтая окраска тотчас будет замечена на белом фильтре.

Две дерева (*Pangium edule*), особенно же в его семянных зернах. Связанной синильная кислота встречается в некоторых растениях в виде глюкозида (амигдалина), который при действии воды претерпевает гидролитическое расщепление на сахар, бензойный альдегид и синильную кислоту:

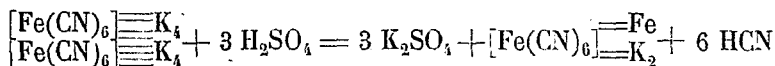


Амигдалин встречается преимущественно в миндальных и яблочных растениях, так, напр., в горьком миндале, в вишневых, абрикосовых, персиковых и т. п. косточках, а также в листьях лавровишневого дерева (*Prunus Laurocerasus*).

Большую часть амигдалин сопровождается ферментом, так что путем настаивания на воде частей растения, содержащих этот глюкозид, получается жидкость, содержащая синильную кислоту (горькоминдальная, лавровишневая вода).

Получение. При пропускании аммиака через накаленный уголь образуется цианистый аммоний; поэтому эта соль так же, как и другие цианистые соединения, находится в газовой воде, получающейся при сухой перегонке каменного угля.

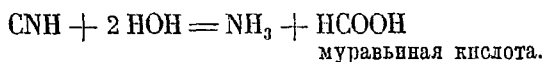
Синильная кислота образуется также при разложении многих цианистых соединений разбавленными кислотами. При перегонке желтой кровяной соли с разбавленной серной кислотой получается вода, содержащая синильную кислоту, которая при стоянии над кусками хлористого кальция легко обезвоживается и дает бесцветную, с запахом горького миндаля, чрезвычайно ядовитую жидкость, кипящую при 26·5° С.



Безводную синильную кислоту готовят, лучше всего, по J. Wade и L. Pantling¹⁾: смесь из равных объемов концентрированной серной кислоты и воды льют по каплям на куски 98%-ного цианистого калия. Выделяющийся синеродистый водород с примесью ничтожных количеств воды высушивают, оставляя стоять над хлористым кальцием.

Свойства. Как жидкий, так и газообразный цианистый водород горит красноватым пламенем. Он смешивается с водой, алкоголем и эфиром во всех отношениях.

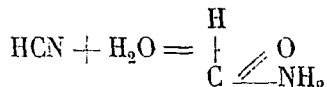
Водный раствор синильной кислоты гидролитически разлагается: из него выделяется бурый осадок с одновременным образованием муравьиной кислоты и аммиака:



Значительно дольше сохраняется синильная кислота в присутствии небольшого количества минеральной кислоты, но и в этом случае с течением времени происходит вышеприведенное расщепление на аммиак и муравьиную кислоту.

¹⁾ Proc. chem. Soc. 1897/98, Nr. 190, стр. 49. Далее, chem. Zentralbl. 1898, 1, стр. 826.

Холодная концентрированная соляная кислота превращает синильную кислоту в формамид (амид муравьиной кислоты):

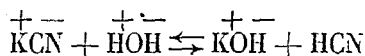


Это соединение при нагревании претерпевает почти полное расщепление на окись углерода и аммиак.

Синильная кислота в водном растворе представляет собою дурной проводник электричества, следовательно, она, как и все слабые кислоты, электролитически мало диссоциирована (см. стр. 11). В безводном состоянии она совсем не проводит тока.

Соли синильной кислоты (цианиды) обладают большим сходством с соответствующими галогенидными соединениями, но от последних отличаются своей способностью к образованию чрезвычайно устойчивых комплексных солей, которые в водном растворе содержат очень мало ионов циана и поэтому не дают реакции синильной кислоты.

Растворимость цианидов (солей синильной кислоты). Цианиды щелочных и щелочно-земельных металлов легко растворимы в воде, причем они гидролитически расщепляются на гидрат окиси металла и синильную кислоту, точнее на их ионы, напр.:



Но так как синильная кислота лишь очень мало диссоциирована, то водный раствор цианида щелочного металла относится как раствор, в котором находятся гидрат окиси щелочного металла и свободная синильная кислота; поэтому растворы щелочных цианидов всегда обладают запахом синильной кислоты.

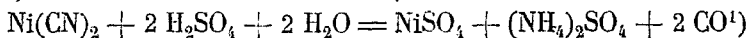
Остальные цианиды, за исключением цианистой ртути, в воде нерастворимы.

Реакции мокрым путем.

1. Разбавленная серная кислота разлагает на холоду все растворимые цианиды (за исключением цианистой ртути), выделяя свободную синильную кислоту, узнаваемую по запаху.

Нерастворимые цианиды разлагаются разбавленной серной кислотой только при нагревании.

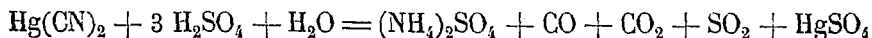
2. Концентрированная серная кислота разлагает при нагревании все соли синильной кислоты, как простые, так и комплексные, причем металлы превращаются в сернокислые соли, углерод циана—в окись углерода, а азот циана—в аммиак, точнее в сернокислый аммоний:



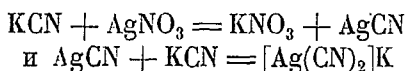
Цианистая ртуть выделяет наряду с окисью углерода еще ангидриды сернистой и угольной кислот, потому что она при температуре кипения серной кислоты распадается на циан и металли-

¹⁾ Концентрированная серная кислота превращает даже на холоду цианистые щелочные металлы в сернокислые соли с выделением окиси углерода.

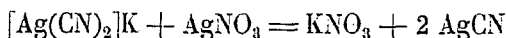
ческую ртуть; последняя растворяется в горячей серной кислоте с выделением сернистого газа и образованием сернокислрой соли окиси ртути:



3. Азотнокислое серебро. Если в растворе цианистого щелочного металла приливать по каплям азотнокислое серебро, то каждая капля образует белый творожистый осадок цианистого серебра, который, однако, при помешивании тотчас исчезает, растворяясь в избытке цианида:



Эта комплексная соль при дальнейшем прибавлении азотнокислое серебра вполне превращается в цианистое серебро:

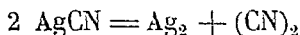


Поэтому осаждение бывает полным только в присутствии избытка азотнокислое серебра.

Цианистое серебро в воде и разбавленной азотной кислоте нерастворимо, заметно растворимо в концентрированной азотной кислоте и очень легко в аммиаке, серноватистокислом натрии и цианистом калии. Разбавленная азотная кислота выделяет снова цианистое серебро из его аммиачного раствора или из раствора в цианистом калии.

Концентрированная соляная кислота разлагает при нагревании цианистое серебро, выделяя синильную кислоту и образуя хлористое серебро (отличие от хлористого, бромистого и иодистого серебра).

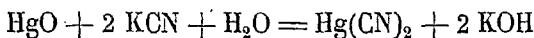
При прокаливании цианистого серебра получается циан (синерод), металлическое серебро и трудно летучий, окрашенный в бурый цвет полимер циана (парациан), который при дальнейшем накаливании совершенно улетучивается, и тогда остается чистое серебро:



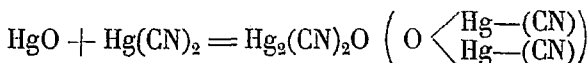
Цианистая ртуть—не электролит; поэтому по свойствам своим совершенно отличается от прочих растворимых цианидов. Азотнокислое серебро с цианистой ртутью не дает осадка, но соединяется с нею, образуя легко растворимую двойную соль $[\text{Hg}(\text{CN})_2, \text{AgNO}_3, 2 \text{H}_2\text{O}]$.

Цианистая ртуть не разлагается разбавленной серной кислотой, но легко разлагается хлористоводородной, бромистоводородной и иодистоводородной кислотами с выделением синильной кислоты и с образованием хлорной, бромной и иодной ртути. Сернистым водородом цианистая ртуть легко и вполне разлагается на сернистую ртуть и синильную кислоту.

Едкие и углекислые щелочи не осаждают цианистой ртути, потому что окись ртути легко растворяется в цианистых щелочных металлах:

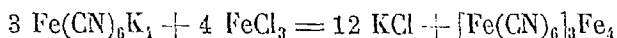


Окись ртути также растворима и в цианистой ртути:

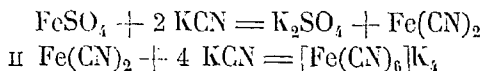


Более надежно, чем с азотнокислым серебром, синильная кислота открывается при помощи реакций образования берлинской лазури и роданового железа.

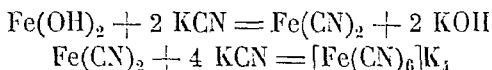
4. Реакция образования берлинской лазури. Берлинская лазурь образуется при действии солей окиси железа на железистосинеродистый калий (см. стр. 95):



Таким образом, чтобы произвести эту реакцию с цианистым калием, необходимо последний превратить в железистосинеродистый калий. Для этого прибавляют соль закиси железа, отчего сначала образуется цианистое железо, растворяющееся в избытке цианистого калия с образованием железистосинеродистого калия:



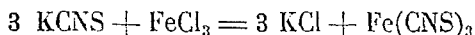
Образование железистосинеродистого калия совершается еще легче при действии цианистого калия на гидрат закиси железа:



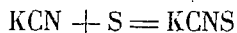
Для образования железистосинеродистого калия необходимо мало железа и много цианистого калия. Поэтому щелочной раствор цианистого щелочного металла кипятят с очень малым количеством сернокислой соли закиси железа, затем подкисляют соляной кислотой и приливают хлорного железа, причем тотчас происходит образование берлинской лазури. В присутствии лишь следов цианида солянокислый раствор окрашивается в зеленый цвет, но, спустя некоторое время, из него выделяются синие хлопья берлинской лазури.

Реакцией образования берлинской лазури пользуются для открытия азота в органических веществах по способу Lassaigne'я (см. стр. 248).

5. Реакция образования роданового железа. Роданистые щелочные металлы образуют в растворах солей окиси железа растворимое родановое железо кроваво-красного цвета (см. стр. 96):

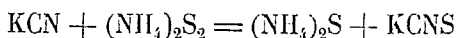


Поэтому цианид должен быть сначала превращен в роданистое соединение, что легко совершается или путем сплавления с серой:



или путем обработки многосернистыми щелочами.

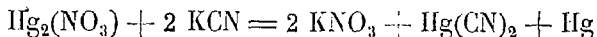
Присоединение серы к цианистому калию лучше всего производить при помощи многосернистого аммония:



Для этой цели прибавляют к нескольким каплям исследуемого концентрированного раствора на крышке фарфорового тигля несколько капель желтого сернистого аммония, выпаривают при возможно низкой температуре досуха, подкисляют небольшим количеством со-

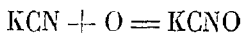
ляной кислоты¹⁾ и прибавляют каплю хлорного железа, причем появляется характерное кроваво-красное окрашивание даже в присутствии следов цианида.

6. Азотнокислая соль закиси ртути выделяет из растворов цианистых щелочных металлов серый осадок металлической ртути (отличие от хлора, брома и йода):



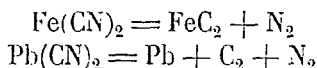
Отношение цианидов к прокаливанию.

Цианистые щелочные и щелочно-земельные металлы плавятся без доступа воздуха, не разлагаясь. При прокаливании же на воздухе они жадно поглощают кислород, образуя соли циановой кислоты:

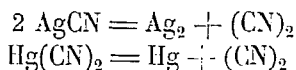


Поэтому все цианистые щелочные металлы являются сильными восстановителями (см. стр. 204).

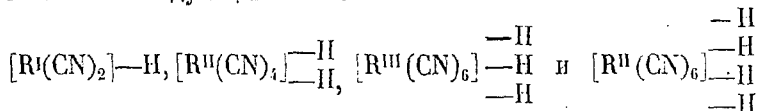
Цианиды двухвалентных тяжелых металлов распадаются при прокаливании без доступа воздуха на азот и карбид металла, последний же часто претерпевает дальнейшее разложение на металл и углерод:



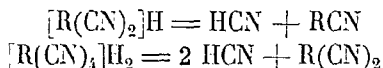
Цианиды трехвалентных металлов в свободном состоянии неизвестны. Цианиды благородных металлов подвергаются полному разложению на дициан и металл:



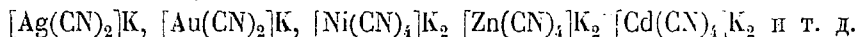
Характерной для цианидов тяжелых металлов является их легкая растворимость в цианистых щелочных металлах с образованием комплексных соединений большой устойчивости; они могут быть рассматриваемы как соли следующих кислот:



Первые две кислоты настолько неустойчивы, что при выделении тотчас распадаются на синильную кислоту и цианид:

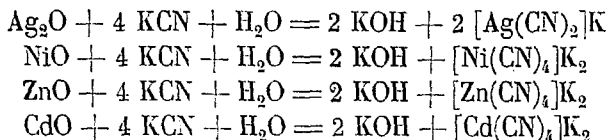


Поэтому все соли этих кислот выделяют уже на холоду при обработке разбавленной соляной или серной кислотой синильную кислоту. Сюда принадлежат:



¹⁾ Подкисление необходимо для разложения $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, в противном случае, последний с хлорным железом образовал бы черное сернистое железо, которое замаскировало бы окраску роданового железа.

Эти соли должны рассматриваться как комплексные соединения, потому что водный раствор их содержит очень мало ионов тяжелых металлов; они не осаждаются едким кали, углекислыми щелочами и аммиаком. На основании этого мы можем заключить, что окиси (а также углекислые соли) этих металлов растворяются в цианистых щелочных металлах с образованием вышеуказанных комплексных солей; так, напр., легко растворяются:



Сероводородом легко разлагаются серебряная и кадмиевая соли, цинковая трудно разложима, а никкелевая совсем не разлагается.

В противоположность вышеприведенным кислотам, сравнительно большей устойчивостью обладают кислоты формул: $[\text{R}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{H}_3$ и $[\text{R}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]\text{H}_4$; они большей частью могут быть получены из своих солей на холоду при действии минеральной кислоты без выделения синильной кислоты; при нагревании, напротив, они выделяют синильную кислоту.

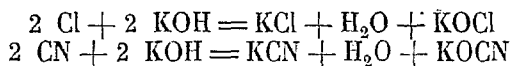
Типическими представителями этих кислот являются железо-, железисто- и кобальто-синеродистоводородные кислоты¹⁾.

О железо- и железистосинеродистоводородных кислотах мы еще поговорим подробнее; теперь же скажем несколько слов о дициане.

Дициан (синерод).

Вещество это, получающееся при прокаливании цианидов благородных металлов, представляет собою бесцветный с острым запахом газ, горящий красноватым пламенем и растворяющийся в воде (25 частей воды растворяют 100 частей дициана). Водный раствор не долго сохраняется без изменения, но постепенно выделяет бурые хлопья сгульмовой кислоты и содержит тогда цианистый, углекислый и щавелевокислый аммоний и мочевины.

Подобно тому, как хлор действует на едкую щелочь с образованием хлористого металла и хлорноватистой соли, точно так же и дициан дает при этом соли синильной и циановой кислот:



Открытие азота в органических телах по способу Lassaigue'я.

Если в узкой, с одной стороны запаянной трубке нагреть до размягчения стекла немного азот-содержащего вещества с небольшим

¹⁾ Кобальтисто-синеродистоводородная кислота крайне неустойчива точно также, как и марганцово- и марганцовисто-синеродистоводородные кислоты. Их соли выделяют на холоду при действии минеральной кислоты синильную кислоту.

количеством металлического натрия или калия, то азот и углерод соединятся с натрием, образуя цианистый натрий. После двухминутного прокалывания еще горячую трубку опускают в небольшое количество воды, при этом стекло ломается и содержимое смачивается тотчас водою. Раствор, содержащий цианистый натрий, отфильтровывают от углерода и осколков стекла, прибавляют немного серновокислой соли закиси железа, кипятят, прибавляют затем несколько капель раствора хлорного железа и подкисляют соляной кислотой. Присутствие азота обнаружится образованием осадка берлинской лазури.

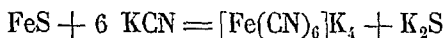
Примечание. Некоторые азот-содержащие вещества разлагаются с выделением азота еще до достижения температуры, необходимой для образования цианида ¹⁾, так что реакция Lassaigue'я в таких случаях непригодна; эта реакция не удается и с другими веществами, вследствие их значительной летучести ²⁾.

По Е. А. Kehrger'у ³⁾ реакцию Lassaigue'я можно применять во всех случаях, если только пары органического вещества пропускать через предварительно накаленный натрий. Опыт этот производят в трубке, вытянутой точно так же, как при испытании на мышьяк (см. стр. 179, рис. 12). Вещество вносят в вытянутый конец трубки, а в более широкую часть ее маленький свернутый между пальцами в цилиндр кусочек натрия, предварительно очищенного от петролеума при помощи фильтровальной бумаги. Нагрев натрий до каления, нагревают посредством второго маленького пламени испытуемое вещество, но так, чтобы оно сначала плавилось и чтобы пары его достигали только до накаленного металла, но не переходили через него. Удаляя по временам маленькое пламя, можно снова сгущать пары и снова проводить их к раскаленному металлу. В дальнейшем поступают, как уже выше указано.

Железистосинеродистоводородная кислота $[\text{Fe}''(\text{CN})_6]\text{H}_4$.

Железистосинеродистоводородная кислота представляет собою белое, твердое тело, легко растворяющееся в воде и алкоголе и быстро синееющее на воздухе. Соли этой кислоты обладают значительно большей устойчивостью; все они получаются из калиевой соли, называемой желтой кровяной солью. Калиевая соль, важнейшая продажная соль железистосинеродистоводородной кислоты, получается путем сплавления азот и серу содержащих органических веществ (крови и т. п.) с поташом и металлическим железом без доступа воздуха и затем выщелачиванием сплава водою.

В сплаве находится сернистое железо и цианистый калий, которые при обработке водою превращаются в сернистый и железистосинеродистый калий:



Этот последний при выпаривании раствора выделяется с тремя молекулами воды в виде больших желтых октаэдров квадратной системы в комбинации с основным пинакондом.

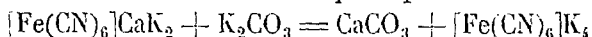
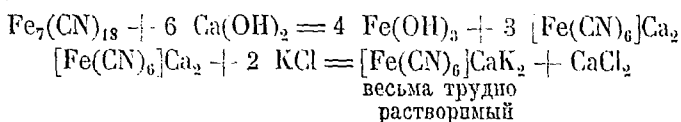
¹⁾ Crüde. В. В. 17 (1884), стр. 1178.

²⁾ Feist. В. В. 35 (1902), стр. 1559.

³⁾ В. В. 35 (1902), стр. 2523.

В настоящее время железистосинеродистый калий получается из газоочистительной массы (светильного газа), содержащей значительную часть циана неочищенного газа в виде берлинской лазури и роданистого аммония.

Нижеследующие уравнения дают представление о получении железистосинеродистого калия из этой массы:

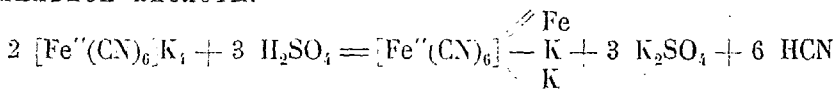


Растворимость солей железистосинеродистоводородной кислоты.

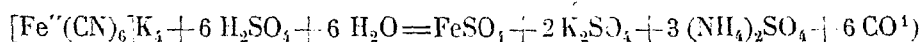
Железистосинеродистоводородные соли щелочных и щелочно-земельных металлов растворяются в воде, остальные же нерастворимы ни в воде, ни в холодных разбавленных кислотах.

Реакции мокрым путем.

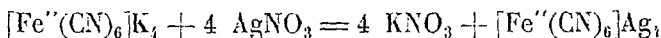
1. Разбавленная серная кислота. Соли железистосинеродистоводородной кислоты не разлагаются разбавленной серной кислотой на холоду, но только при температуре кипения с выделением синильной кислоты:



2. Концентрированная серная кислота разлагает при нагревании все соли железистосинеродистоводородной кислоты с выделением окиси углерода, горячей синим пламенем:



3. Азотнокислое серебро выделяет белый осадок железистосинеродистого серебра:



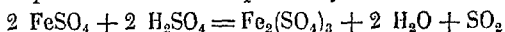
нерастворимого в разбавленной азотной кислоте и аммиаке, растворимого в цианистом калии. При обработке концентрированной азотной кислотой железистосинеродистое серебро окрашивается в оранжевый цвет вследствие окисления его в железосинеродистое серебро; последнее в аммиаке растворимо.

4. Хлористый барий не дает осадка.

5. Соли окиси железа образуют в нейтральных или кислых растворах берлинскую лазурь (см. стр. 95).

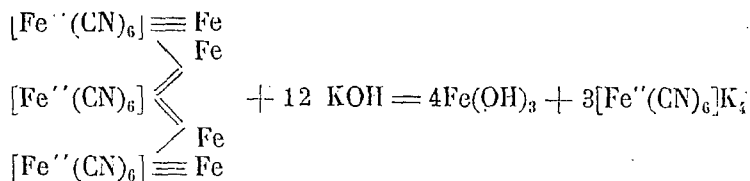
6. Соли закиси железа выделяют голубые осадки, переходящие на воздухе в синие (см. стр. 91).

¹⁾ При этом выделяется всегда SO_2 , так как часть сернокислой соли закиси железа окисляется серной кислотой в сернокислую соль окиси железа:



7. Соли окиси меди и соли уранила образуют осадки бурого цвета.

Чтобы открыть в нерастворимых железистосинеродистых металлах присутствие группы железистого синерода $[Fe''(CN)_6]$, их кипячат с раствором едкого кали или натра, причем большую часть образуются нерастворимый гидрат окиси металла и железистосинеродистый калий. Так, берлинская лазурь дает гидрат окиси железа и железистосинеродистый калий:

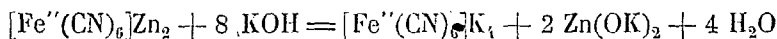


Нерастворимый гидрат окиси отфильтровывают, фильтрат подкисляют разбавленной соляной кислотой и прибавляют хлорного железа, причем снова образуется берлинская лазурь.

Берлинскую лазурь часто применяют для окраски обоев. Для открытия ее в последних, разрезают на кусочки 100 см.² обоев, кипятят с едким кали, фильтруют и с фильтратом поступают так, как выше указано. По истечении нескольких часов появляется на дне сосуда заметный осадок берлинской лазури.

Не все нерастворимые железистосинеродистые металлы выделяют при обработке едким кали металл в виде гидрата окиси. Так, железистосинеродистый уранил, окрашенный в бурый цвет, дает нерастворимый уранат (урановокислый) калия желтого цвета и растворимый железистосинеродистый калий (см. стр. 102).

Нерастворимый железистосинеродистый цинк растворяется целиком в щелочах, образуя цинкат щелочного металла и железистосинеродистый калий:



Для отделения цинка от железистосинеродистого калия в раствор пропускают угольную кислоту и затем, прокипятив, отфильтровывают образовавшийся углекислый цинк. В фильтрате находится железистосинеродистый калий, который открывают, как выше указано.

8. Свинцовые соли осаждают белый железистосинеродистый свинец, нерастворимый в разбавленной азотной кислоте.

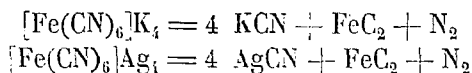
Открытие (синеродистого) цианистого водорода в присутствии железистосинеродистого водорода.

Так как растворимые железистосинеродистые металлы, в противоположность растворимым цианидам (синеродистым металлам), не выделяют при действии на них разбавленной холодной серной кислотой синильной кислоты, то последняя легко может быть открываема в присутствии железистосинеродистоводородной кислоты. Для этой цели к смеси твердых солей в фарфоровой чашке приливают разбавленную серной кислоты и, прикрыв чашку другой такой же чашкой, внутренняя поверхность которой смочена желтым сернистым аммонием, оставляют стоять в течение 2—3 минут.

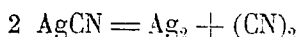
Летучая синильная кислота образует на верхней чашке с желтым сернистым аммонием роданистый аммоний. Подкисляют содержимое верхней чашки соляной кислотой и затем прибавляют хлорного железа. Появление кроваво-красного окрашивания роданистого железа указывает на присутствие синильной кислоты.

Отношение железистосинеродистых металлов к прокаливанию.

Железистосинеродистые металлы при прокаливании дают карбид железа, цианид и азот:



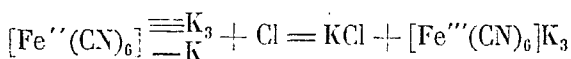
Цианистое серебро подвергается дальнейшему разложению на металл и дидциан:



Железосинеродистоводородная кислота $[\text{Fe}''(\text{CN})_6]\text{H}_3$.

Железосинеродистый водород образует легко растворимые в воде нглы бурого цвета.

Соли этой кислоты, железосинеродистые металлы, весьма постоянны и получаются путем окисления соответственных солей железистосинеродистоводородной кислоты. Важнейшую из них, железосинеродистый калий (красная кровавая соль) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$, получают путем окисления хлором железистосинеродистого калия:



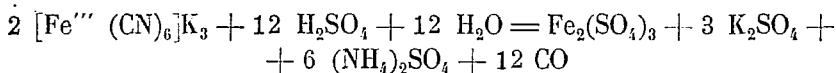
Вместо хлора, можно применять бром, перекись водорода, перекись свинца и т. п.

Растворимость. Железосинеродистые щелочные и щелочно-земельные металлы, а также и соль окиси железа железосинеродистоводородной кислоты растворяются в воде, остальные—нерастворимы даже в разбавленных кислотах.

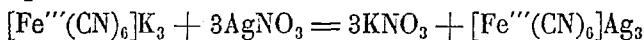
Реакции мокрым путем.

1. Разбавленная серная кислота на холоду не выделяет синильной кислоты (отличие от цианидов), но только при нагревании.

2. Концентрированная серная кислота разлагает при нагревании все соли железосинеродистоводородной кислоты, образуя сернокислые соли и окись углерода; напр.:



3. Азотнокислое серебро осаждает оранжевое железосинеродистое серебро:



растворимое в аммиаке, нерастворимое в азотной кислоте.

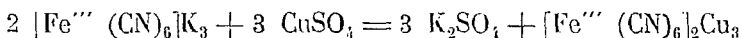
4. Хлористый барий не образует осадка.

5. Соли закиси железа дают с нейтральными и кислыми растворами турбулему синь, соль закиси железа железосинеродистоводородной кислоты (см. также стр. 91):



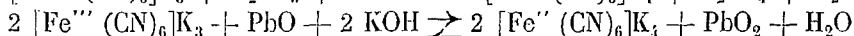
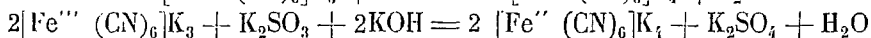
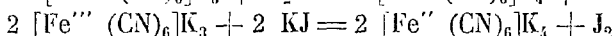
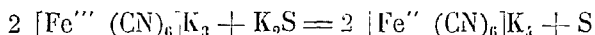
6. Соли окиси железа осадка не дают, но только бурое окрашивание.

7. Соли окиси меди образуют железосинеродистую медь зеленого цвета:

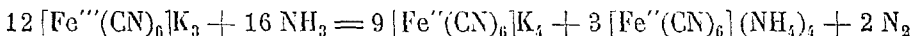


Отношения железосинеродистых металлов в щелочном растворе.

Железосинеродистоводородная кислота представляет собою в щелочном растворе сильный окислитель и легко восстанавливается в железистосинеродистый калий: сероводородом, подистым водородом, сернистой кислотой, гидратами закиси железа и марганца, окисью свинца, щавелевой кислотой, крахмалом, сахаром, клетчаткой (бумагой) и т. д.:

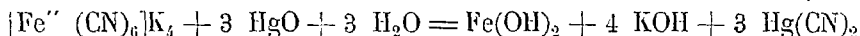


Даже аммиак восстанавливает железосинеродистые металлы с выделением азота:

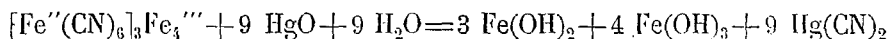


Вследствие легкой восстанавливаемости железосинеродистоводородной кислоты бывает часто весьма трудно, а иногда и невозможно, констатировать ее присутствие, особенно если она находится в виде нерастворимой соли. При разложении, напр., турбулему сини едким кали получается в осадке смесь гидратов закиси и окиси железа, а в растворе железистосинеродистый калий, потому что образовавшийся железосинеродистый калий окисляет часть гидрата закиси железа в гидрат окиси (см. стр. 92).

Весьма важно отношение железосинеродистых солей к действию желтой окиси ртути, взмученной в воде. Почти все, как простые, так и сложные соединения (за исключением кобальто-синеродистого калия) разлагаются при этом совершенно; причем образуются цианистая ртуть и окиси принимающих участие в реакции металлов, которые, если только они нерастворимы, могут быть путем фильтрования отделены от цианистой ртути; железистосинеродистый калий, напр., разлагается окисью ртути следующим образом:



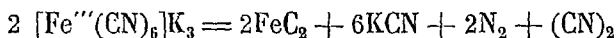
Берлинская лазурь разлагается по уравнению:



Окись ртути, производящая подобные расщепления цианистых (синеродистых) соединений, находит во многих случаях применение в количественном анализе для отделения циана от металлов.

Отношение железосинеродистых металлов к прокаливанию.

Железосинеродистые соли разлагаются на карбид железа, цианид, дициан и азот:

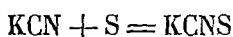


При накаливании железосинеродистых металлов в калильной трубке выделяется горящий красноватым пламенем газ (дициан).

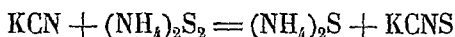
Серосинеродистоводородная (роданистоводородная) кислота HCNS.

Роданистоводородная кислота встречается в виде натриевой соли в небольших количествах в слюне и моче.

Свободная кислота представляет собою бесцветную с острым запахом мало постоянную жидкость. В водном растворе она лучше сохраняется, чем в безводном состоянии. Значительно устойчивее ее соли, называемые роданидами или роданистыми металлами. Роданиды щелочных металлов легко получаются из соответственных цианидов путем сплавления последних с серой:



Роданиды получают легко также и при комнатной температуре посредством обработки синильной кислоты или цианистых щелочных металлов многосернистыми щелочами:

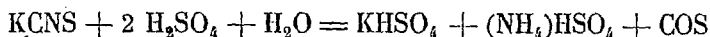


Растворимость. Большинство роданидов растворимо в воде; нерастворимы: роданистые серебро, ртуть, медь и золото. Роданистый свинец трудно растворим в воде и разлагается при кипячении с последней.

Реакции мокрым путем.

1. Разбавленная серная кислота (двунормальная) не реагирует.

2. Умеренно-концентрированная серная кислота (5 H₂SO₄ : 4 H₂O) разлагает роданистые металлы с выделением горячей синим пламенем сероокиси углерода:



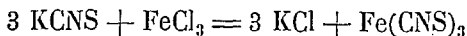
3. Концентрированная серная кислота реагирует очень сильно на роданиды с выделением паров с острым запахом (CSO — HCOOH — CO₂ — SO₂) и серы.

4. Азотнокислое серебро осаждает белое творожистое роданистое серебро:



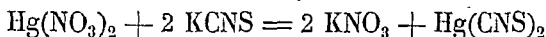
нерастворимое в разбавленной азотной кислоте, растворимое в аммиаке.

5. Соли окиси железа образуют кровавокрасное, растворимое родановое железо:

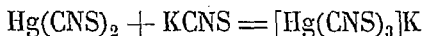


растворимое в эфире (см. стр. 95).

6. Азотнокислая соль окиси ртути осаждает белую родановую ртуть:



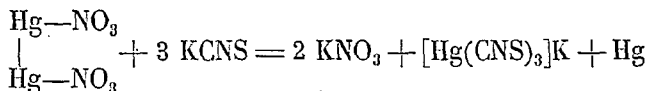
труднорастворимую в воде, легко в избытке роданистого калия:



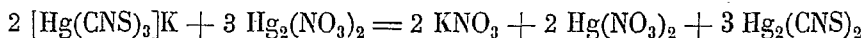
При прокаливании соли происходит сильное вспучивание ее (фараоновы змеи).

7. Хлорная ртуть выделяет осадок только после долгого стояния.

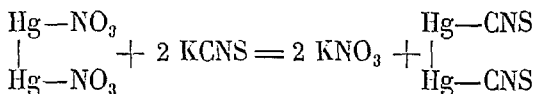
8. Азотнокислая соль закиси ртути дает серый или черный осадок. Если к умеренно концентрированному раствору роданистого калия прибавлять по каплям азотнокислой закиси ртути, то образуется сначала серый осадок металлической ртути, а раствор содержит калиевую соль ртутно-роданистоводородной кислоты:



Продолжая прибавлять азотнокислую соль закиси ртути до тех пор, пока не прекратится выделение ртути, и затем отфильтровав, получают в фильтрате ртутнороданистый калий. Если к раствору этого соединения прибавить еще азотнокислой соли закиси ртути, то образуется роданистая ртуть совершенно белого цвета:

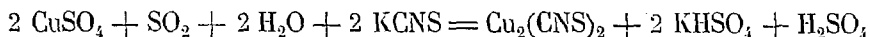


Белый осадок роданистой ртути удается получать непосредственно, если к очень разбавленному раствору азотнокислой соли закиси ртути приливать столь же разбавленный раствор роданистого калия:



9. Соли окиси меди. Несколько капель сернокислой меди, прибавленных к раствору роданистой щелочи, вызывают изумрудное окрашивание, переходящее в черное (образование родановой меди) от

дальнейшего прибавления сернистой меди. Прилив серной кислоты, получают белую роданистую медь:



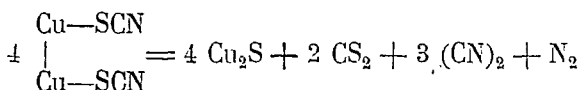
нерастворимую в разбавленной соляной и серной кислотах.

10. Кобальтовые соли. Если раствор, содержащий роданистую щелочь, взболтать в присутствии небольшого количества кобальтовой соли со смесью равных объемов амилового спирта и эфира ¹⁾, то плавающий на поверхности эфирно-спиртовой слой окрашивается в лазурно-синий цвет (см. стр. 127). Эта реакция аналогична с таковой же на циановую кислоту (см. стр. 268).

Отношение роданидов к прокаливанию.

Роданистые щелочные металлы легко плавятся и окрашиваются сначала в желтый, бурый, затем зеленый и, наконец, в синий цвет, который при охлаждении снова переходит в белый.

Роданистые соли тяжелых металлов разлагаются с отщеплением сернистого углерода, дициана и азота и образованием сернистого металла; так, напр., роданистая медь разлагается согласно уравнению:



Роданистая и родановая ртуть при прокаливании сильно вспучиваются (фараоновы змеи).

Группа II.

Азотнокислое серебро выделяет растворимый в азотной кислоте осадок.

Хлористый барий осадка не образует.

Азотистая кислота HNO_2 .

Местонахождение. В природе азотистая кислота в свободном состоянии не встречается, но только в виде солей (нитритов). Мы находим ее в воздухе в виде азотистокислого аммония, далее, в различных почвах и водах, особенно в загрязненных аммиаком или продуктами гниения.

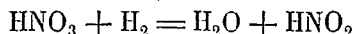
Аммиак при участии микроорганизмов (*Monas nitrificans*) окисляется в азотистую кислоту, дающую с избытком аммиака азотистокислый аммоний.

Образование азотистой кислоты и ее солей.

Азотистая кислота образуется при умеренном восстановлении азотной кислоты. При действии цинка на холоду в течение непродолжи-

¹⁾ Или с одним только амиловым спиртом.

тельного времени на азотную кислоту, последняя скоро восстанавливается в азотистую кислоту:



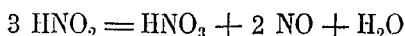
но это восстановление может пойти и дальше, причем образуются низшие степени окисления азота, а именно NO, N₂O и, наконец, N₂. При очень продолжительном действии цинка восстановление может пойти еще дальше до гидроксилamina (NH₂OH) и аммиака.

При нагревании азотной кислоты уд. веса 1·3 с мышьяковистой кислотой, крахмалом и т. п. получается смесь окиси и двуокиси азота, конденсирующаяся при охлаждении до —21°С в синюю жидкость, ангидрид азотистой кислоты (N₂O₃).

Действуя на ангидрид ледяной водой, получают сине-зеленую жидкость, содержащую всегда также и азотную кислоту, так как N₂O₃ с водой всегда дает азотистую и азотную кислоты и окись азота:

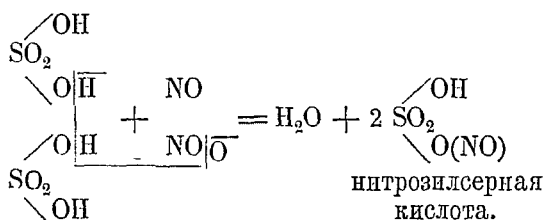


При повышении температуры азотистая кислота также постепенно переходит в азотную:



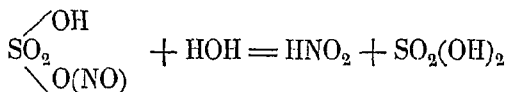
Таким образом, азотистая кислота в чистом виде неизвестна.

Вышеупомянутая смесь окиси и двуокиси азота, пропущенная через серную кислоту, поглощается последней с образованием нитрозилсерной кислоты:



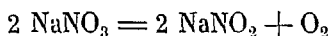
Раствор нитрозилсерной кислоты в серной кислоте обыкновенно называют нитрозой.

Нитроза, будучи влита в холодную воду, дает серную и азотистую кислоты:

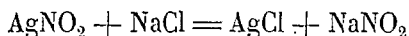


Так как нитроза может неограниченно долгое время сохраняться, то это дает нам весьма удобный способ получения азотистой кислоты во всякое время.

Соли азотистой кислоты (нитриты) значительно постояннее, чем свободная кислота; они получаются путем накаливания нитратов (солей азотной кислоты):



Приготовленные таким способом, они всегда содержат примесь нитрата и окисла¹⁾. Для получения их в чистом виде разлагают азотистокислосое серебро эквивалентным количеством какого-нибудь хлористого металла:



и фильтрованием отделяют растворимый нитрит от нерастворимого хлорного серебра.

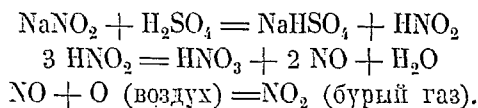
Растворимость. Все нитраты растворяются в воде, только азотистокислосое серебро и кобальтоазотистокислый калий трудно-растворимы.

Реакции мокрым путем.

Так как все нитриты растворимы, то азотистая кислота открывается не при помощи реакции осаждения, но по цветовым реакциям, основанным на окислении и восстановлении.

Азотистая кислота действует то окисляющим, то восстанавливающим образом.

1. Разбавленная серная кислота разлагает все нитриты на холоду с образованием бурых паров:



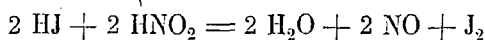
2. Концентрированная серная кислота реагирует точно так же, как и разбавленная, но только более бурно.

3. Азотнокислосое серебро осаждает из растворов нитритов азотистокислосое серебро в виде тонких кристаллических игол, весьма трудно растворяющихся в холодной воде (300 частей воды растворяют при обыкновенной температуре 1 часть азотистокислого серебра). В кипящей воде азотистокислосое серебро значительно легче растворяется.

4. Кобальтовые соли образуют с избытком азотистокислотной соли в присутствии уксусной кислоты желтый кристаллический осадок кобальтоазотистокислого калия (см. стр. 127).

5. Индиговый раствор обесцвечивается при нагревании с азотистой кислотой.

6. Иодистый водород окисляется азотистой кислотой с выделением пода.



Поэтому раствор иодистого калия, подкисленный серной или уксусной кислотой²⁾, окрашивается в желтый цвет вследствие выделения

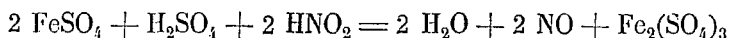
¹⁾ Но если нитраты нагреть с металлами, напр., со свинцом, то восстановление в нитрит происходит при значительно более низкой температуре, причем почти количественно.

²⁾ В присутствии уксуснокислой щелочи уксусная кислота не выделяет пода, но последний выделяется от прибавления одной капли какой-либо сильной кислоты. В данном случае мы имеем прекрасный пример закона действия масс. Диссоциация уксусной кислоты почти совершенно парализуется уксуснокислой щелочью (также и уксусно-аммониевой солью), так что является недостаток в водородных позах для разложения нитрита, но их еще оказывается достаточно для окрашивания лакмуса в явственно красный цвет (частное сообщение Е. Вамбергера).

нода, если к нему прибавить какую-нибудь азотистокислую соль. При взбалтывании такого раствора с хлороформом или серпистым углеродом последние окрашиваются в красно-фиолетовый цвет. Выделившийся под может быть также узнан по синему окрашиванию, вызываемому крахмальным клейстером.

Эта чрезвычайная чувствительная реакция, вызываемая также многими другими окисляющими телами, может только тогда применяться для открытия азотистой кислоты, когда все такие окисляющие вещества отсутствуют.

7. Соли закиси железа окисляются в соли окиси с выделением окиси азота:

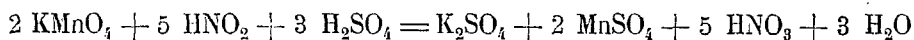


Окись азота растворяется на холоду в избытке соли закиси железа с образованием окрашенных в бурый цвет соединений переменного состава: $(\text{FeSO}_4)_x (\text{NO})_y$.

Для производства этой реакции готовят концентрированный раствор серникой соли закиси железа, слабо подкисляют его и осторожно приливают (по стенке пробирки) испытываемый раствор нитрата так, чтобы обе жидкости не смешивались; в месте соприкосновения обеих жидкостей появляется темно-бурое окрашивание (отличие от азотной кислоты).

Азотная кислота дает эту реакцию лишь по прибавлении концентрированной серной кислоты.

8. Марганцовокислый калий. Кислый, теплый (около 40°C) раствор марганцовокислого калия обесцвечивается азотистой кислотой, причем последняя окисляется в азотную кислоту:



При этой реакции азотистая кислота действует, как восстановитель.

9. Открытие очень малых количеств азотистой кислоты по способу Peter Griess'a¹⁾. Как уже выше было упомянуто, в питьевой воде часто встречается азотистая кислота, как продукт окисления аммиака, образующегося при гниении азот содержащих органических веществ (моча и т. п.).

Для открытия малых количеств азотистой кислоты в питьевой воде из вышеприведенных реакций пригодна только реакция с подкисленным крахмалом. Но так как в подобных водах часто находится перекись водорода, а иногда в незначительных количествах и соли окиси железа, которые из кислого раствора подкислого калия выделяют иод, то и эта реакция может легко привести к ошибочному заключению:

Поэтому мы пользуемся реакцией, предложенной впервые П. Гриссом, которая происходит только в присутствии азотистой кислоты. Она основана на образовании интенсивно окрашенных азо-красок.

В качестве реактива Грис применял фенилдиамин, причем получалась желтая краска (бисмаркбраун). В последнее время, по

¹⁾ В. В. 12 (1879), стр. 427.

предложению Posvay v. Posva¹⁾, пользуются уксуснокислым раствором сульфаниловой кислоты и α -нафтиламином, которые по Лунге²⁾ удобнее сохранять в смеси.

Реактив готовят следующим образом:

1. Растворяют 0·5 *гр.* сульфаниловой кислоты в 150 *к. см.* разбавленной уксусной кислоты.

2. Кипятят 0·2 *гр.* α -нафтиламина в 20 *к. см.* воды и к бесцветному раствору, слитому с сине-фиолетового осадка, прибавляют 150 *к. см.* разбавленной уксусной кислоты и затем смешивают с первым раствором.

Смесь этих растворов хорошо сохраняется при условии отсутствия азотистой кислоты. В случае появления красного окрашивания раствор взбалтывают с цинковой пылью и фильтруют.

Производство реакции. К 50 *к. см.* испытуемой воды приливают 2 *к. см.* вышеописанного реактива, перемешивают и дают постоять 5—10 минут. Малейшие следы азотистой кислоты обуславливают окрашивание жидкости в красный цвет.

10. Дифениламин, растворенный в концентрированной серной кислоте, окрашивается азотистой кислотой в синий цвет. Азотная кислота и другие окисляющие вещества, как селеновая и хлорноватая кислоты, хлорное железо и т. п. реагируют точно так же (см. азотную кислоту).

11. Бруцин, растворенный в концентрированной серной кислоте с нитрозой не дает по исследованиям Лунге и А. Львова³⁾ никакого красного окрашивания.

Сухое, многократно перекристаллизованное азотистокислое серебро с 70·05% серебра (по теории = 70·09) давало с бруцинным реактивом (см. азотную кислоту) в атмосфере угольной кислоты слабую, но все-таки заметную реакцию на азотную кислоту, потому что азотистокислое серебро содержало все-таки еще измеримые следы азотнокислого серебра. Но когда 15 *мгр.* того же азотистокислого серебра было растворено в воде и затем, по прибавлении эквивалентного количества NaCl, раствор был разбавлен до 1 литра, то получился раствор азотистокислого натрия, 1 *куб. с.* которого, прибавленный по каплям при постоянном помешивании приблизительно к 4 *к. см.* концентрированной серной кислоты, давал нитрозу, не показывавшую с каплей бруцинного реактива и следов красного окрашивания. Но стоило только к такому раствору прибавить ничтожнейшее количество азотной кислоты, чтобы тотчас появлялось красное окрашивание жидкости.

Итак, бруцин представляет собою реактив на азотную кислоту в присутствии азотистой кислоты.

Об отношении азотистой кислоты к аммонийным солям и мочеvine см. главу: Открытие азотной кислоты в присутствии азотистой кислоты.

Сероводородная кислота H_2S .

Местонахождение и образование. Сероводород встречается в вулканических местностях, во многих минеральных источниках (в так называемых серных водах) и вообще всегда там, где серу

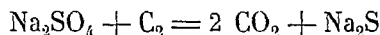
¹⁾ Bul. chim. (3) 2, стр. 317.

²⁾ Zeitschr. für angew. Chemie. 1889, 23.

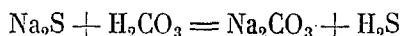
³⁾ Zeitschr. für angew. Chemie. 1894, 12.

содержащие вещества подвергаются гниению или приходят в соприкосновение с гниющими веществами. Сернокислые соли переходят очень легко и быстро в сернистые металлы, благодаря действию на них микроорганизмов, находящихся в воздухе. Вот почему многие минеральные воды, содержащие сернокислые соли, при хранении в закупоренной, хотя бы на короткое время, бутылке, очень быстро начинают пахнуть сероводородом. Но вода, содержащая сернокислую соль, может неограниченно долгое время сохраняться, если предварительно стерилизовать бутылку и пробку. Образование сероводорода из сернокислой соли происходит следующим образом:

Углеродом (пылью и т. п.) сернокислые соли сначала восстанавливаются в сернистые соединения:



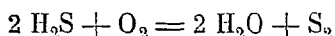
которые затем разлагаются угольной кислотой:



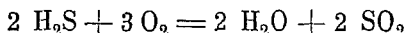
Подобно тому, как сероводород образуется в бутылке из сернокислого натрия в присутствии органических веществ, точно так же он образуется в природе в минеральных источниках.

Получение его в лаборатории также сводится к разложению сернистых соединений (большую частью сернистого железа вследствие его дешевизны и постоянства) разбавленной серной или соляной кислотами.

Свойства. Сероводород представляет собою бесцветный, пахнущий гнилыми яйцами газ, поглощаемый водою при обыкновенной температуре (1 объем воды растворяет 2—3 объема сероводорода). С лакмусом водный раствор показывает слабокислую реакцию (на метилоранж он почти не реагирует) и на воздухе постепенно мутнеет, так как сероводород окисляется кислородом воздуха:

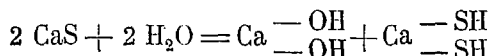


Сероводород горит на воздухе синеватым пламенем; продуктами горения являются вода и сернистый ангидрид:



Соли сероводородной кислоты называются сульфидами (сернистыми металлами).

Растворимость сульфидов. Сернистые щелочи легко растворимы в воде, а также сульфидраты и многосернистые соединения щелочных земель. Односернистые же (моносульфиды) щелочные земли, особенно сернистый кальций (CaS) весьма трудно растворяются в воде, но в соприкосновении с водою постепенно переходят в растворимые сульфидраты:

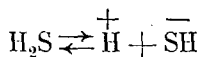


Остальные сульфиды в воде нерастворимы. Из них FeS, MnS и ZnS разлагаются разбавленной соляной кислотой с выделением сероводорода, другие же, как напр., Sb₂S₃, SnS₂, PbS, NiS, CoS, CdS

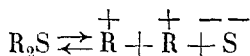
требуют для этого концентрированной соляной кислоты; наконец, имеются еще сульфиды, нерастворимые в концентрированной соляной кислоте, но растворяющиеся в царской водке с выделением серы.

Реакции мокрым путем.

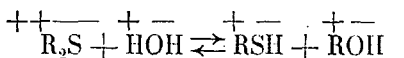
Свободная сероводородная кислота представляет собою, как уже было упомянуто, весьма слабую кислоту, еще более слабую, чем угольная кислота. Поэтому в водном растворе она очень мало электролитически диссоциирована на H^+ и SH^- ионы.



Нейтральные соли (R_2S) распадаются в водном растворе сначала на ионы серы и металла



но под влиянием воды двухвалентный ион серы переходит в одновалентный HS^- -ион:

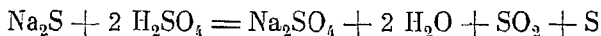


однако, наряду с этим имеется еще некоторое число двухвалентных S^{2-} -ионов, причем в концентрированных растворах больше, чем в разбавленных.

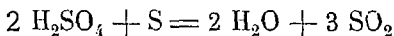
Но так как в водных растворах солей сернистоводородной кислоты имеются как SH^- -ионы, так и S^{2-} -ионы, а в растворах свободной кислоты только SH^- -ионы, то первые относятся иначе ко многим реактивам, чем последние.

1. Разбавленная серная кислота разлагает растворимые, а также и многие нерастворимые в воде сульфиды с выделением сероводорода.

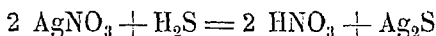
2. Концентрированная серная кислота разлагает при нагревании все сульфиды с выделением сернистого ангидрида и серы:



Но и сера при дальнейшем нагревании с серной кислотой переходит, в конце-концов, в сернистый ангидрид:



3. Азотнокислое серебро образует черный осадок сернистого серебра, как в растворах сероводорода, так и в растворах сульфидов:



Сернистое серебро не растворяется в разбавленной азотной кислоте на холоду, но растворяется в ней при кипячении.

4. Хлористый барий не дает никакого осадка.

5. Свинцовые соли (лучше всего раствор их в избытке едкой щелочи) образуют черный осадок сернистого свинца. Все разлагаемые соляной кислотой сульфиды выделяют сероводород, нерастворимые же

сульфиды (пирит, сернистые мышьяк, ртуть и т. п.) делают это только в присутствии водорода в момент выделения. Выделение сероводорода констатируется в последнем случае следующим образом: в пробирку бросают мелкозернистого олова, прибавляют исследуемое вещество, последнее покрывают еще большим количеством олова и затем, облив все концентрированной соляной кислотой, нагревают и пробуют выделяющийся при этом газ бумажкой, пропитанной свинцовой солью. Таким путем можно открыть малейшие следы какого-либо сульфида по черному окрашиванию свинцовой бумаги.

6. Нитропруссидный натрий (натриевая соль нитропруссидводородной кислоты $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) окрашивается S-ионами в красивый красно-фиолетовый цвет, но не SH-ионами. Поэтому сероводородная вода сама по себе не дает этой реакции, но лишь после прибавления раствора едкого натра. Эта реакция весьма чувствительна, но не настолько, как таковая же с щелочным раствором свинца.

7. Метиленовая синь. Эта, предложенная Эмилем Фишером ¹⁾ реакция принадлежит к самым чувствительным реакциям на сероводород. Ею открываются следы сероводорода в минеральных водах даже в тех случаях, когда остальные реакции оказываются для этого недействительными.

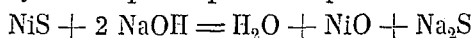
К исследуемой на сероводород жидкости прибавляют $\frac{1}{10}$ ее объема крепкой соляной кислоты, шепотку (на кончике ножа) сернокислого пара-амидодиметиланилина $(\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2, \text{SO}_4\text{H}_2)$, перемешивают до растворения последнего и затем приливают 1—2 капли разбавленного раствора хлорного железа.

В присутствии лишь 0.0000182 гр. сероводорода в литре можно было ясно констатировать синее окрашивание после $\frac{1}{2}$ -часового стояния, между тем как свинцовые соли и нитропруссидный натрий не давали никакой реакции.

При малом количестве соляной кислоты появляется красное окрашивание жидкости, вызываемое амидодиметиланилином в слабокислом растворе по прибавлении хлорного железа. В присутствии большого количества соляной кислоты жидкость не окрашивается в красный цвет.

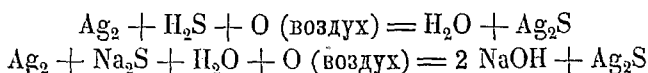
8. Окисляющие вещества, как галоиды, азотная кислота, соли хромовой и марганцовой кислоты, соли окиси железа и многие другие разлагают сероводород с выделением серы.

Для открытия серы в нерастворимых сульфидах последние сплавляют (на крышке фарфорового тигля) с небольшим количеством едкого натра, причем получается растворимый сернистый натрий:



При этом образуется всегда и сернокислая соль, но количество получающейся сернистой щелочи всегда настолько велико, что с водной вытяжкой сплава можно произвести все вышеприведенные реакции.

9. Металлическое серебро чернеет, как от свободной сероводородной кислоты, так и от растворимых сульфидов (реакция на серную печень):



¹⁾ В. В. 16, 2234.

В отсутствии кислорода и воды не происходит образования сульфида. Серебряная пластинка, оставшаяся в течение 14 часов в углекислой минеральной воде, содержавшей сероводород, была совершенно чиста, и на ней нельзя было обнаружить и следов побурения; напротив, последнее появлялось при кратковременном пребывании пластинки на воздухе.

Совершенно сухой сероводородный газ в присутствии сухого же кислорода хотя и действует на серебро при обыкновенной температуре, но крайне медленно, напротив, действие это происходит моментально в присутствии малейших следов влаги.

Отношение сульфидов к прокаливанию.

Большинство сульфидов при накаливании без доступа воздуха остается без изменений; сернистые мышьяк и ртуть возгоняются.

Многосернистые металлы (полисульфиды) отщепляют серу, которая возгоняется. Сернистые платина и золото отщепляют серу и оставляют металл. Накаленные при доступе воздуха, все сульфиды выделяют сернистый ангидрид, который легко распознается по запаху горячей серы.

Открытие серы в неэлектролитах производится большею частью путем прокаливания вещества в стеклянной трубке с металлическим натрием (см. стр. 249) и испытания водной вытяжки сплава нитропруссидным натрием (см. стр. 262). Можно также остаток от прокалывания подкислить разбавленной соляной кислотой и выделяющийся при этом газ испытать на сероводород посредством бумажки, пропитанной раствором свинцовой соли.

Весьма точен следующий способ открытия серы. Ее переводят в серную кислоту, присутствие которой констатируют затем хлористым барием в кислом растворе (см. Серная кислота). Наиболее надежный способ переведения серы в серную кислоту — это способ Carius'a, по которому вещество нагревают с концентрированной азотной кислотой в трубке под давлением (см. т. II, стр. 238). Для веществ же трудно-летучих и содержащих мало серы пригоден способ сплавления их с перекисью натрия в никелевом тигле. Но так как это окисление часто сопровождается взрывами, то перекись натрия применяют не в чистом виде, а в смеси с углекислыми калием — натрием, отчего сожжение протекает не столь бурно, но, во всяком случае, доходит до конца. Смешивают 1 часть исследуемого вещества (0.1 — 5 гр., смотря по содержанию серы) с 10 частями углекислых калия — натрия и 3 частями перекиси натрия в никелевом тигле, вставляют его в отверстие наклонно-поставленного азбестового картона ¹⁾ и нагревают в течение 5—10 минут. После охлаждения сплав выщелачивают водой, подкисляют соляной кислотой и испытывают хлористым барием на серную кислоту.

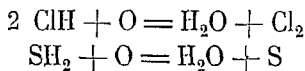
Сера S.

Местонахождение. Сера встречается в природе в вулканических местностях, так, напр., в Сицилии, около Джирженти, в виде ромби-

¹⁾ Чтобы изолировать содержимое тигля от серы содержащих газов пламени.

ческих пирамид; далее, вблизи серных источников, вследствие окисления выделяющегося сероводорода.

Получение и свойства. Подобно галоидам, сера получается путем окисления ее водородных соединений:



Серу получают также путем прокаливании многосернистых и сернистых соединений благородных металлов (платины и золота).

Сера встречается в трех аллотропических видоизменениях:

1. В виде ромбической серы, плавящейся при 114°C ; получается она путем выделения из растворов;

2. В виде одноклиномерной серы с температурой плавления в 120°C ; получается при застывании расплавленной серы;

3. В виде аморфной серы, получающейся при быстром охлаждении нагретой до 250°C и делающейся при этом вязкой серы или быстрым охлаждением образующейся еще при более высокой температуре совсем жидкой серы.

Одноклиномерная сера постепенно переходит в ромбическую (октаэдрическую ¹⁾, т. е. несимметрическая форма переходит в симметрическую. Тут мы имеем дело с явлением общего характера.

Когда тело существует в двух или нескольких кристаллических формах, то симметрическая форма всегда является более постоянной и несимметрическая проявляет стремление к переходу в симметрическую форму. Напомню о переходе уже при простом прикосновении несимметрической, ромбической подной ртути желтого цвета в симметрическую, квадратную подную ртуть красного цвета (см. стр. 144); далее, укажу на превращение ромбической углекальциевой соли (арагонит) в соединение гексагональной системы (кальцит ²⁾.

Оба кристаллические видоизменения серы легко растворяются в сернистом углеводе, причем при выпаривании раствора сера получается всегда в виде октаэдров. Аморфная сера не растворяется в сернистом углеводе.

Находящийся в продаже серный цвет состоит из кристаллической и аморфной серы и поэтому растворимость его в сернистом углеводе неполная.

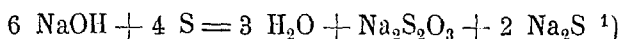
На воздухе сера сгорает синим пламенем в двуокись серы, а в присутствии катализаторов, как платина, окиси железа и хрома, также и в трехокись серы (серный ангидрид); вот почему в газах, выходящих из печей для обжигания колчеданов, всегда находится трехокись серы на-ряду с двуокисью.

Сера может быть переведена легко в серную кислоту также и мокрым путем, а именно при нагревании на водяной бане с дымящей азотной кислотой, царской водкой, соляной кислотой и хлорноватокислым калием, соляной кислотой и бромом и т. п.

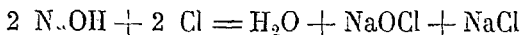
¹⁾ См. *Ostwald. Grundlinien*, стр. 263 (Enantiotropie).

²⁾ См. *Tammann. Kristallisieren und Schmelzen.*, стр. 113. Далее, *Ostwald. Grundlinien*, стр. 522 (Monotropie).

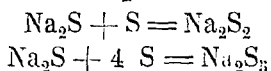
В воде сера нерастворима, растворима в горячем едком кали или натре с образованием серноватистокислого и сернистого натрия или калия:



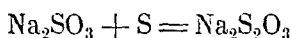
Реакция эта совершенно аналогична с реакцией образования гипохлорита и хлорида при действии хлора на разбавленную холодную едкую щелочь:



Сера растворяется в сернистых щелочных металлах при нагревании, причем образуются многосернистые соединения:



Сера растворяется также в сернистокислых солях щелочных металлов в присутствии свободной щелочи с образованием серноватистокислой соли:



Уксусная кислота CH_3COOH .

Уксусная кислота находится в некоторых растительных соках, частью в свободном состоянии, частью в виде калиевой или кальциевой соли.

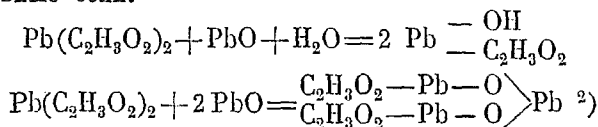
Она образуется при сухой перегонке дерева и при окислении алкоголя.

Безводная уксусная кислота (называемая также ледяной уксусной кислотой) затвердевает при температуре ниже $+16^\circ\text{C}$, образуя бесцветные блестящие пластинки. Запах у нее острый, подобно двуокиси серы; она смешивается во всех отношениях с водой, алкоголем и эфиром. Температура кипения $= 118^\circ\text{C}$.

Водный раствор ее имеет кислую реакцию. Уксусная кислота представляет собою одноосновную кислоту; ее соли, называемые ацетатами, большею частью в воде растворимы. Труднорастворима серебряная соль.

Важнейшими солями в продаже являются уксуснокислые натрий и свинец (свиный сахар) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$

Нейтральный уксуснокислый свинец растворяет окись свинца, образуя основные соли:



1) При дальнейшем действии серы Na_2S переходит в многосернистые соединения: Na_2S_5 и т. д.

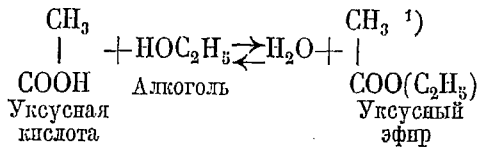
2) Растворимые основные уксусносвинцовые соли, а также нейтральная уксусносвинцовая соль осаждаются из их водных растворов угольной кислотой. Вот почему при растворении этих солей в дистиллированной воде почти всегда получаются мутные растворы, потому что дистиллированная вода очень часто содержит углекислоту. Но если к мутному раствору прибавить несколько капель уксусной кислоты, то осадок тотчас растворяется, и раствор становится прозрачным.

Реакции мокрым путем.

Для реакций следует употреблять раствор уксуснокислого натрия.

1. Разбавленная серная кислота выделяет уксусную кислоту из ее солей; при этом легко улетучивающаяся уксусная кислота узнается по запаху.

2. Концентрированная серная кислота также освобождает уксусную кислоту при действии на ее соли. Если одновременно прилить немного алкоголя и нагреть, то образуется уксусный эфир:



легко узнаваемый по приятному фруктовому запаху.

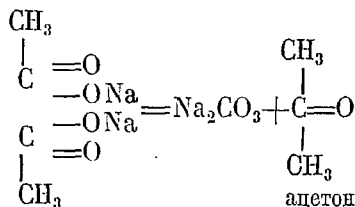
3. Азотнокислое серебро образует в умеренно-концентрированных растворах ацетатов белый кристаллический осадок уксусносеребряной соли (100 частей воды при 20°C растворяют 1.04 части, а при 80°C—2.52 части уксуснокислого серебра).

4. Хлорное железо окрашивает нейтральные растворы уксуснокислых солей в темно-бурый цвет, а при кипячении разбавленного раствора все железо выделяется в виде основной уксуснокислой соли (см. стр. 94).

Реакции сухим путем.

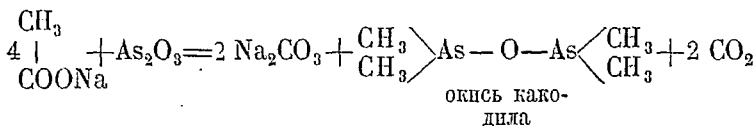
Все уксуснокислые соли разлагаются при накаливании, причем в остатке получаются углекислая соль, окись или металл и немного углерода и выделяются горючие пары и газы.

Уксуснокислые соли щелочных металлов распадаются на углекислую соль и ацетон:



Уксуснокислые соли щелочных земель и земель всегда оставляют окись, уксуснокислые соли благородных металлов—металл.

Накодиловая реакция. При нагревании сухой уксуснокислой соли (лучше всего щелочной соли) с мышьяковистым ангидридом образуется весьма противно пахнущий газ, окись какодила:

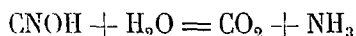


¹⁾ Без отнимающего воду вещества (концентрированной серной кислоты) не наблюдают заметного образования уксусного эфира.

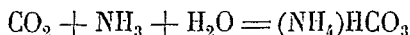
Несмотря на чувствительность этой реакции, она все-таки ненадежна, потому что и другие органические кислоты, как, напр., масляная и валериановая, дают подобные же реакции.

Циановая кислота HCNO.

Эта в высшей степени нестойкая кислота получается путем нагревания полимерной циануровой кислоты $(HCNO)_3$ в виде бесцветной с чрезвычайно острым запахом жидкости, которая распадается в водном растворе на угольную кислоту и аммиак:

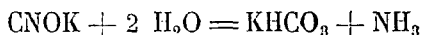


которые соединяются, образуя кислый углекислый аммоний:



Соли циановой кислоты, называемые цианатами, более постоянны и получаются путем окисления цианидов.

При простом плавлении цианистого калия на воздухе образуются уже измеримые количества циановокислого калия. При накаливании же цианистого калия с окисляющими или легко кислород-отдающими веществами удастся все его количество превратить в цианат. Цианаты щелочей в сухом состоянии довольно постоянны, но на воздухе они расплываются и при действии воды постепенно переходят в кислую углекислоту щелочь и аммиак:



Растворимость цианатов. Щелочные и щелочно-земельные соли циановой кислоты растворимы в воде. Нерастворимы в воде цианаты серебра, закиси ртути, свинца и меди. В азотной кислоте все цианаты растворимы.

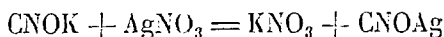
Реакции мокрым путем.

Для этих реакций следует пользоваться свежеприготовленным холодным раствором циановокислого калия.

1. Разбавленная серная кислота тотчас освобождает циановую кислоту; последняя, однако, как уже указано, в свою очередь тотчас распадается на угольную кислоту и аммиак. Поэтому происходит сильное выделение двуокиси углерода. Выделяющийся углекислый газ увлекает с собою небольшие количества неразложившейся циановой кислоты, которую можно узнать по чрезвычайно острому запаху. После разложения раствор содержит сернокислый аммоний, что узнается по выделяющемуся аммиаку при нагревании с едким натром.

2. Концентрированная серная кислота реагирует точно так же.

3. Азотнокислое серебро образует белый творожистый осадок циановокислого серебра:

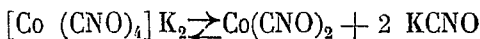


растворимого в аммиаке и азотной кислоте (отличие от цианистого серебра).

4. Хлористый барий не образует осадка.

5. Уксуснокислый кобальт окрашивается раствором циановокислого калия в лазуревосиний цвет. При этом образуется открытая Бломстрандом кобальтоциановокалиевая соль $[\text{Co}(\text{CNO})_4]\text{K}_2^1$, которую можно получить в виде темно-лазуревосиних кристаллов квадратной системы.

Это синее соединение легко растворяется в воде, окрашивая последнюю в синий цвет. В присутствии большого количества воды синяя окраска исчезает, потому что комплексная соль распадается на свои составные части:



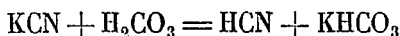
Прибавив к полученному бесцветному раствору избыток циановокислого калия, мы получим раствор, снова окрашенный в синий цвет. Тот же эффект достигается прибавлением алкоголя.

Почти всякий продажный цианистый калий содержит циановокислую соль калия.

Чтобы открыть в нем циановую кислоту, необходимо сначала вытеснить синильную кислоту, потому что кобальтовая реакция в присутствии этой кислоты дает отрицательный результат.

При этом поступают по способу Е. А. Шнейдера ²⁾ следующим образом:

Растворяют около 3—4 гр. исследуемого цианистого калия в 30 или 50 к. с.м. холодной воды и пропускают в течение 1—1½ часов через жидкость углекислый газ; синильная кислота вытесняется и образуется кислый углекислый калий:



Заметного изменения циановокислого калия не наблюдают.

К 1 к. с.м. жидкости приливают 25 к. с.м. абсолютного алкоголя (для осаждения углекислого калия) и фильтруют. К алкогольному фильтрату прибавляют несколько капель уксусной кислоты и затем несколько капель алкогольного раствора уксуснокислого кобальта.

При помощи этой реакции можно открыть присутствие 0·5% циановокислого калия в исследуемом цианистом калии по явственному синему окрашиванию ³⁾.



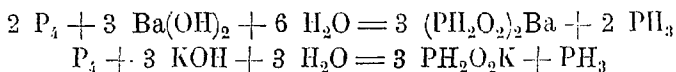
Одноосновная фосфорноватистая кислота получается путем разложения ее бариевой соли серной кислотой или кальциевой соли щавелевой кислотой; соли фосфорноватистой кислоты—путем кипячения

¹⁾ Journal für praktische Chemie (2) 3, 206.

²⁾ В. В. 1895, стр. 1540.

³⁾ Опыты, произведенные в нашей лаборатории П. Ридером, подтвердили наблюдения Шнейдера. Заметим только, что щелочные соли роданистоводородной кислоты дают ту же реакцию (см. стр. 127 и 256).

фосфора с баритовой или известковой водой или едким кали, причем образуется фосфористый водород:



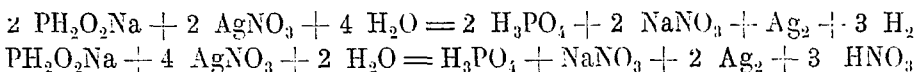
Растворимость. Все соли фосфорноватистой кислоты (гипофосфиты) растворяются в воде.

Реакции мокрым путем.

1. Разбавленная серная кислота не реагирует.

2. Концентрированная серная кислота реагирует только при нагревании, причем она восстанавливается в сернистую кислоту (запах горящей серы).

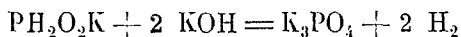
3. Азотнокислое серебро восстанавливается до металлического серебра, причем восстановление то сопровождается, то не сопровождается выделением водорода, смотря по количеству действующих друг на друга веществ:



4. Хлористый барий не выделяет осадка.

5. Медные ¹⁾, ртутные и золотые соли восстанавливаются до металла.

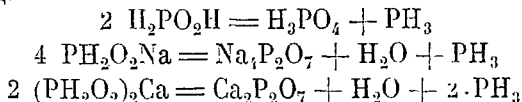
6. Концентрированный раствор едкого кали. При кипячении с концентрированным раствором едкого кали фосфорноватистокислые соли окисляются в фосфорную кислоту с выделением водорода:



7. Водород в момент выделения (цпнк и разбавленная серная кислота) восстанавливает фосфорноватистую кислоту в фосфористый водород (см. фосфористую кислоту).

Реакции сухим путем.

При накаливании получается пиррофосфорнокислая соль и фосфористый водород:



Группа III.

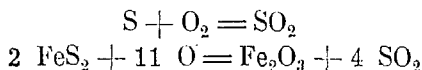
Азотнокислое серебро выделяет белые растворимые в азотной кислоте осадки.

Хлористый барий реагирует точно так же.

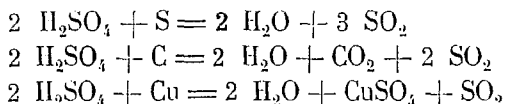
¹⁾ Для меди восстановление может пойти дальше, а именно до водородистой меди. См. *Wirtz. Compt. rend.* 18, стр. 102.

Сернистая кислота H_2SO_3 .

Местонахождение и образование. Двоокись серы, сернистый газ, ангидрид сернистой кислоты (SO_2) находится в выделениях действующих вулканов и образуется при сжигании серы или сульфидов на воздухе:

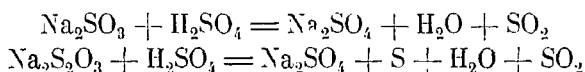


или при восстановлении серной кислоты путем нагревания с серой, сульфидами, углем, органическими веществами и металлами:



Подобно меди реагируют ртуть, серебро, олово и т. д.

Двоокись серы выделяется также при разложении сернисто-серноватистокислых солей сильными кислотами:



Исходным продуктом для лабораторного приготовления двоокиси серы служит лучше всего концентрированный раствор продажного кислого сернистокислого натрия. Такой раствор вливают в колбу, снабженную пробкой с двумя отверстиями: через одно отверстие проходит трубка делительной воронки, в которую налита концентрированная серная кислота; через другое — газотводящая трубка. Если в раствор кислой сернистокислой соли впускать по каплям серную кислоту, то получают (без нагревания) равномерную струю сернистого газа.

Сернистый ангидрид представляет собою бесцветный с острым запахом (горящей серы) газ, легко растворимый в воде и алкоголе: 1 объем воды при 15°C растворяет 43.56 объемов SO_2 , а 1 объем алкоголя при 15° —116 объемов SO_2 .

Водный раствор содержит сернистую кислоту H_2SO_3 . Выделить последнюю из раствора не удается, так как она всегда распадается на воду и сернистый ангидрид. Поэтому свободная кислота известна нам только в водном растворе. Путем нейтрализации его едкими щелочами или углекислыми солями получают сравнительно стойкие соли сернистой кислоты, называемые сульфитами. Сульфиты в растворе постепенно окисляются и переходят в сульфаты (соли серной кислоты).

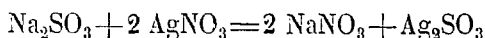
Растворимость сульфитов: сернистокислые соли щелочных металлов в воде легко растворимы, остальные сульфиты или трудно или совсем нерастворимы; все они растворяются в соляной кислоте.

Реакции мокрым путем.

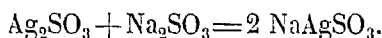
1. Разбавленная серная кислота выделяет на холоду из всех сульфитов сернистый ангидрид, который можно узнать по запаху.

2. Концентрированная серная кислота действует, как и разбавленная, но только значительно энергичнее.

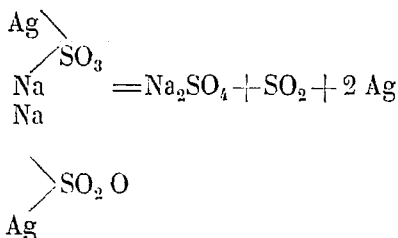
3. Азотнокислое серебро выделяет как из нейтральных растворов сульфитов, так и из водных растворов сернистого ангидрида белый кристаллический осадок сернистокислого серебра:



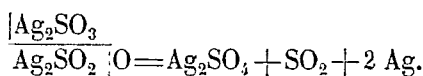
растворимого в избытке сернокислой щелочи с образованием серебряно-натриевой соли сернистой кислоты:



При кипячении этого раствора серебро выделяется в виде серого металла:

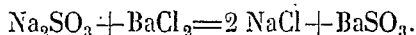


При кипячении взвешенного в воде осадка сернокислого серебра половина серебра выделяется в виде металла, а остальная часть переходит в раствор в виде сернокислой соли;

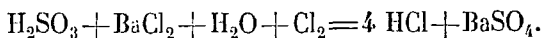


Сернокислое серебро растворяется также в аммиаке и азотной кислоте.

4. Хлористый барий не дает осадка в родном растворе сернистой кислоты, но из нейтральных растворов сульфитов выделяет белый осадок сернистокислого бария:



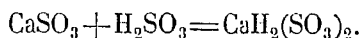
легкорастворимого в разбавленной холодной азотной кислоте. При кипячении постепенно образуется осадок сернокислого бария. Так как сульфиты в водном растворе постепенно переходят в сульфаты (соли серной кислоты), то последние часто содержатся в продажных сернистокислых солях. В этом случае осадок, образованный хлористым барием, содержит сернокислый барий и не вполне поэтому растворяется в разбавленной соляной или азотной кислотах. Если сернокислый барий отфильтровать и к фильтрату прилить хлорид или бромной воды, то в присутствии сернистой кислоты образуется обильный белый осадок сернокислого бария:



5. Стронциевые кальциевые соли реагируют точно таким же образом, как и бариевые соли.

Щелочно-земельные соли сернистой кислоты отличаются друг от друга по своей растворимости в сернистой кислоте и воде.

Кальциевая соль легко растворяется в избытке сернистой кислоты, образуя кислый сернистокислый кальций:



При кипячении такого раствора выделяется сернистый ангидрид, и сернистокислый кальций снова выпадает.

Стронциевая соль также растворяется в сернистой кислоте, но только значительно труднее; бариевая соль почти нерастворима.

Растворимость щелочно-земельных солей сернистой кислоты в воде ¹⁾:

1	часть сернистокисл. кальция	растворяется в 800 частях	воды при 18°С				
1	»	» стронция	»	30 000	»	»	»
1	»	» бария	»	46 000	»	»	»

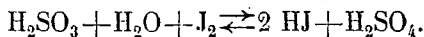
Трудной растворимостью сернистокислого стронция мы пользуемся при открытии сернистой кислоты в присутствии серноватистой кислоты (об этом см. ниже).

6. Свинцовые соли осаждают белый сернистокислый свинец, растворимый в холодной разбавленной азотной кислоте; при кипячении осаждаются сернокислая соль свинца.

7. Нитропруссидный натрий и серноцинковая соль. Разбавленный раствор нитропруссидного натрия слабо окрашивает нейтральный раствор сульфита в розово-красный цвет. Но окраска становится явственно красной, если прибавить большой избыток сернокислого цинка. Чувствительность реакции еще повышается в присутствии незначительного количества железистосинеродистого калия, причем образуется красный осадок (отличие от серноватистой кислоты). Хотя эта реакция очень чувствительна, но она не так надежна, как реакция осаждения посредством хлористого стронция.

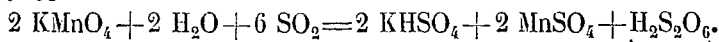
Сернистая кислота представляет собою сильное восстанавливающее вещество.

8. Растворы иода обесцвечиваются сернистой кислотой:



9. Кислые растворы марганцовокислого калия также обесцвечиваются, причем образуются серная и дитионовая кислоты в количествах, меняющихся в зависимости от концентрации и температуры.

Эта реакция при известных условиях может протекать по следующему уравнению:

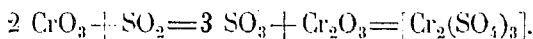


Отношение между количествами получающихся кислот может быть и другим, но как бы там ни было, полное окисление всей сернистой

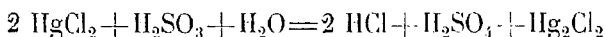
¹⁾ W. Antenrieth и A. Windaus. Zeitschr. f. anal. Ch. 1898, 295.

кислоты в серную никогда не удается. Поэтому количественное определение сернистой кислоты посредством марганцовокислого калия невозможно.

10. Хромовая кислота легко восстанавливается в соль окиси хрома зеленого цвета:



11. Хлорная ртуть не изменяется свободной сернистой кислотой при обыкновенной температуре; при кипячении же выделяется белая хлористая ртуть:



которая при большом количестве сернистой кислоты восстанавливается дальше до металла серого цвета.

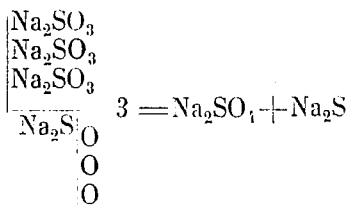
12. Азотнокислая закись ртути тотчас восстанавливается, как свободной сернистой кислотой, так и растворами ее солей, причем выделяется черный осадок.

13. Растворы золота также восстанавливаются до металла.

14. Водород в момент выделения восстанавливает сернистую кислоту в сернистый водород, который узнается по запаху и по способности окрашивать в черный цвет бумагу, смоченную свинцовой солью. Лучше всего производить этот опыт при помощи цинка и разбавленной соляной кислоты.

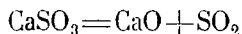
Реакции сухим путем.

Сернистокислые соли щелочных металлов при прокаливании без доступа воздуха переходят в сернокислую соль и сульфид:



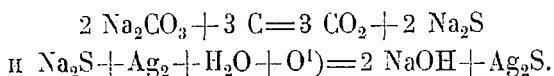
Эта реакция протекает легко при прокаливании сернистокислой щелочи в калийной трубке, причем сера не возгоняется (отличие от серноватистокислых солей). При обработке полученного сплава после его охлаждения соляной кислотой обильно выделяется сероводород.

Остальные сульфиты распадаются при прокаливании без доступа воздуха на сернистый ангидрид и окись или металл:



При накаливании какого-либо сульфита с содой на угле образуется сернистокислый натрий. Полученный сплав, будучи смочен

водою на чистой серебряной пластинке (серебряной монете), чернит серебро, так как образуется серпистое серебро (реакция на серую печень):

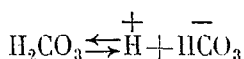


Реакция на серную печень присуща всем соединениям серы, поэтому она только указывает на присутствие серы.



Так же мало, как и чистая сернистая кислота, известна чистая угольная кислота (H_2CO_3). Она существует только в водном растворе и при кипячении последнего распадается на воду и ангидрид, который, как газ, улетучивается. Ангидрид (CO_2), продукт сгорания угля и углеродистых соединений, очень распространен в природе. В атмосферном воздухе он находится в малых количествах ²⁾, в колоссальных количествах в вулканических местностях, где он выделяется из трещин земной коры. Такие, доставляющие углекислый газ, газовые источники («мофеты») находятся в окрестностях Лажерского озера, в Собачьем гроте, около Неаполя, около Зондра в Тюрингии, около Тарасп-Шульса в Энгадине и т. д. Кроме того, двуокись углерода находится в бесчисленных минеральных источниках, далее, в жидком состоянии во многих кварц-содержащих породах, особенно в более древних, а именно в виде включений в кварце, а также и в других минералах, так, напр., в некоторых полевых шпатах, авгитах и т. д. Угольная кислота встречается в чрезвычайно громадных количествах в виде солей, как известняк, мрамор, аргонит, доломит и т. д. Двуокись углерода представляет собою бесцветный и лишенный запаха газ со слабокисловатым вкусом; уд. вес его 1.52. Таким образом, он в 1½ раза тяжелее воздуха, и его можно поэтому переливать из одного сосуда в другой. В воде он сравнительно легко растворяется: 1 обьем воды растворяет при 0° почти двойной обьем (1.80), а при обыкновенной температуре—равный обьем газа. Углекислый газ горения не поддерживает; горящая свеча гаснет в воздухе с 8—10% CO_2 .

Водный раствор угольной кислоты имеет слабо-кислую реакцию; ее электропроводность чрезвычайно мала, так как она очень мало электролитически диссоциирована; она распадается не на CO_3^- и H^+ -ионы, но по уравнению:



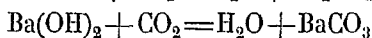
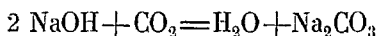
¹⁾ Кислород воздуха.

²⁾ Чистый атмосферный воздух содержит 0.35—0.40‰ углекислого газа. В жилых помещениях содержание угольной кислоты повышается, иногда весьма значительно, вследствие дыхания и других процессов горения. При содержании в 3—4‰, как это часто бывает в рудниках, люди ощущают затруднение дыхания, и рудничные лампы горят тускло; при 8—10‰—лампы гаснут.

на Н- и одновалентные HCO_3 -ионы, причем в весьма незначительной степени, так что с увеличением концентрации Н-ионов (путем прибавления какой-нибудь сильной кислоты) последние соединяются с HCO_3 -ионами, образуя молекулу недиссоциированной угольной кислоты, и диссоциация угольной кислоты почти совсем уничтожается. Если при этом наступает пересыщение раствора молекулами H_2CO_3 , то избыток угольной кислоты распадается на воду и двуокись углерода, причем последняя выделяется из раствора.

Соли угольной кислоты, карбонаты, образуются:

1. При пропускании углекислого газа в растворы гидратов окисей металлов:

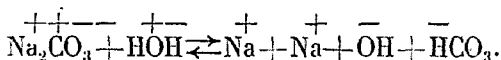


2. При действии углекислого газа на цианиды, сульфиды и щелочные и щелочно-земельные соли борной кислоты.

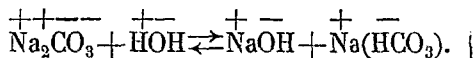
3. Путем прокаливании солей органических кислот (см. стр. 41).

Примером получения карбонатов в больших размерах может служить приготовление поташа путем сжигания различных костей растений: дерева, барды (получающейся при свеклосахарном производстве в виде отбросов, особенно богатых калиевыми солями различных органических кислот).

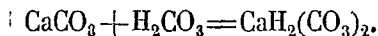
Растворимость карбонатов. Из средних углекислых солей в воде растворяются только карбонаты щелочей, причем водный раствор их имеет щелочную реакцию вследствие гидролитического расщепления:



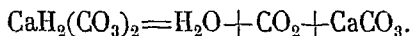
Поэтому водный раствор углекислых щелочей имеет свойства раствора гидрата окиси щелочи и кислой щелочной соли угольной кислоты:



В избытке угольной кислоты многие карбонаты растворяются, образуя монометаллические карбонаты (кислые углекислые или двууглекислые соли); сюда относятся прежде всего карбонаты щелочных земель:



При кипячении раствора кислого углекислого кальция отщепляются вода и двуокись углерода, а углекальциевая соль выпадает из раствора:



Почти во всякой воде, употребляемой нами для питья или других целей, находятся кислые углекальциевая и углемagneиная соли, обуславливающие жесткость воды и помутнение ее при кипячении (котельная накипь). Все карбонаты растворяются в разбавленных холодных минеральных кислотах с шипением (выделение углекислого газа).

Большие куски естественных карбонатов магния и железа (магнезит, сидерит и доломит) на холоду мало поддаются действию разбавленных минеральных кислот, но легче, когда они в виде тонкого порошка; при нагревании же и эти карбонаты легко растворяются.

Реакции мокрым путем.

1. Разбавленная серная кислота разлагает все карбонаты; разложение сопровождается шипением; магнезит, сидерит и доломит разлагаются только при нагревании. Выделяющаяся при этом бесцветная и лишняя запаха двуокись углерода мутит известковую и баритовую воду. Опыт этот производят следующим образом: находящиеся в пробирке вещества обливают разбавленной серной кислотой; нагревают и выделяющийся углекислый газ, который значительно тяжелее воздуха, переливают в другую пробирку с небольшим количеством баритовой или известковой воды; при взбалтывании образуется белая муть, представляющая собою углекислый барий или кальций.

Но следует всегда производить также еще сравнительный опыт, взбалтывая небольшое количество баритовой воды в пробирке. При этом образуется муть вследствие содержания углекислого газа в воздухе. Если муть, полученная при испытании исследуемого вещества, сильнее, чем муть при последнем опыте, то с уверенностью заключают о присутствии двуокиси углерода; если заметной разницы в помутнении нельзя констатировать, то это еще не значит, что двуокись углерода отсутствует, она может быть и в этом случае, и опыт повторяют в атмосфере, лишенной углекислого газа.

Для этой цели в пробирку с испытуемым веществом вставляют каучуковую пробку с двумя отверстиями. Через одно отверстие вставляют маленькую делительную воронку для серной кислоты, через другое—проходит под прямым углом согнутая трубка, предназначенная для выхода выделяющегося газа; она плотно заполнена ватой ¹⁾ и конец ее заканчивается непосредственно под пробкой. Эта трубка соединяется с другой пустой пробиркой, также снабженной каучуковой пробкой с двумя отверстиями. Через одно отверстие проходит доходящая до дна пробирки, согнутая под прямым углом трубка, которая соединяется посредством короткой каучуковой трубки с газовыводной трубкой, наполненной ватой. В другое отверстие вставляют воронку с фильтром. Через приготовленный таким образом прибор пропускают в течение $\frac{1}{2}$ часа струю воздуха, лишенного углекислого газа, для чего воздух проводят сначала через промывную склянку с крепким раствором едкого кали, затем через трубку с натронной известью и, наконец, через делительную воронку. После 15-минутного пропускания воздуха вливают во вторую пробирку через фильтр баритовую воду и продолжают пропускать воздух еще несколько минут, чтобы убедиться в полном вытеснении углекислого газа из всего прибора (баритовая вода остается прозрачной). Только теперь обливают испытуемое вещество через делительную воронку разбавленной серной кислотой и снова пропускают воздух, лишенный углекислого газа, причем пропускание

¹⁾ Вата, служащая в качестве фильтра, удерживает увлекаемые газом капельки серной кислоты, которая также обуславливает помутнение баритовой воды.

воздуха должно быть медленным (3—4 пузырька в секунду). Образующееся после этого помутнение баритовой воды служит верным признаком присутствия углерода.

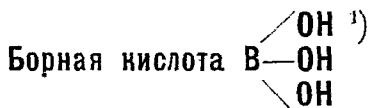
2. Концентрированная серная кислота реагирует точно так же, но значительно энергичнее.

3. Азотнокислое серебро осаждает белое углекислое серебро; избыток реактива выделяет желтоватый осадок. При кипячении углекислое серебро отчасти разлагается на двуокись углерода и окись серебра (бурого цвета); полное улетучивание угольной кислоты происходит лишь при 200° . Углекислое серебро легко растворимо в азотной кислоте и аммиаке.

4. Хлористый барий осаждает на холоду объемистый осадок углекислого бария, который при стоянии раствора становится постепенно, а при кипячении быстро, кристаллическим и значительно плотнее.

Отношение карбонатов к прокаливанию.

Карбонаты щелочей плавятся почти без всякого разложения. Углекислый барий на угле не плавится и не разлагается при температуре, развиваемой паяльной трубкой. Лишь при белокалийном жаре он распадается на окись бария и двуокись углерода. Все остальные карбонаты легко распадаются при прокаливании паяльной трубкой на окись металла и двуокись углерода. Окиси благородных металлов препятствуют дальнейшее разложение на металл и кислород.



Борная кислота встречается в природе в свободном состоянии в виде сассолина в Тоскане, в соединении с натрием в виде буры или тинкала ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$) в свободнообразных кристаллах и кристаллических зернах на берегу многих Тибетских озер, далее, на дне Кларского озера в Калифорнии в виде борацита ($2 \text{Mg}_3\text{B}_6\text{O}_{15} + \text{MgCl}_2$) и во многих силикатах, как аксинит, турмалин, дацит и т. д.

Кристаллическая борная кислота представляет собою бесцветные с перламутровым блеском чешуйки, легко растворимые в воде (100 частей воды растворяют при 15° 4 части борной кислоты и 33 части при 100°C).

Водный раствор имеет слабокислую реакцию и дурно проводит электричество.

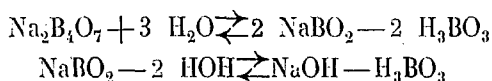
При 100°C борная кислота теряет 1 мол. воды и переходит в мета-борную кислоту (HBO_2); последняя при дальнейшем нагревании до 160° превращается в пироборную (тетра-борную) кислоту $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, которая при прокаливании теряет всю воду и оставляет ангидрид борной кислоты, трехокись бора (B_2O_3), в виде расплавленного чрезвычайно трудно-легучего, гигроскопического стекла.

¹⁾ В некоторых случаях бор относится, как металл. Между прочим, известны соединения $\text{B}(\text{HSO}_3)_3$; $(\text{BO})_2\text{SO}_4$; BPO_4 и т. п. Последнее соединение нерастворимо в воде и разбавленных кислотах, напротив, легко растворяется в едких щелочах.

Соли борной кислоты (бораты) являются производными мета- и пироборной кислот. Соли ортоборной кислоты (BO_3H_3) в чистом виде неизвестны.

Растворимость боратов. Бораты щелочей растворяются в воде; водный раствор имеет щелочную реакцию.

Концентрированный раствор буры относится, как раствор метаборнокислого натрия, свободной борной кислоты и малой концентрации едкого натра:



Чем разбавленнее раствор, тем более гидролитическое расщепление совершается по второму уравнению, так что очень разбавленный раствор буры относится, как таковой же едкого натра и борной кислоты.

Поэтому раствор щелочного бората должен различно относиться к реактивам, смотря по его концентрации и температуре.

Остальные бораты в воде трудно растворимы, легко растворимы в кислотах и в растворе нашатыря.

Реакции мокрым путем.

Для этих реакций следует пользоваться раствором буры.

1. Разбавленная серная кислота не реагирует.

2. Концентрированная серная кислота не производит видимой реакции.

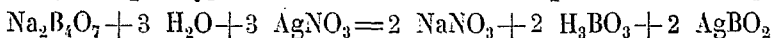
Большинство боратов разлагается концентрированной серной кислотой с выделением борной кислоты; последняя окрашивает несветящееся газовое пламя в характерный зеленый цвет.

Поэтому небольшое количество бората, помещенного в ушко платиновой проволоки и смоченного концентрированной серной кислотой, при нагревании у внешнего края конуса пламени бунзеновской горелки дает зеленое окрашивание, характерное для борной кислоты.

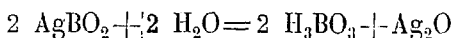
Открытие борной кислоты таким путем в некоторых естественных силикатах, содержащих бор, не удастся. В таких случаях поступают следующим образом: тщательно приготовленную смесь минерала с фтористым кальцием и кислым сернокислым калием помещают в ушко платиновой проволоки и нагревают во внешнем крае газового пламени, причем, вследствие образования летучего фтористого бора, появляется заметное зеленое окрашивание.

3. Концентрированная серная кислота и алкоголь. Если к борнокислой соли щелочного или щелочно-земельного металла в фарфоровом тигле прилить алкоголя (лучше всего метилового) и затем концентрированной серной кислоты и перемешать, то при зажигании алкоголя последний будет гореть пламенем, края которого окрашены в зеленый цвет вследствие образования борнометилового (этилового) эфира $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

4. Азотнокислое серебро образует в умеренно концентрированных холодных растворах буры белый осадок метаборнокислого серебра:



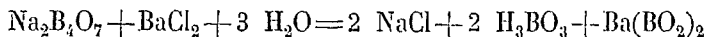
При нагревании получается бурый осадок окиси серебра:



Из очень разбавленных растворов азотнокислое серебро выделяет бурый осадок окиси серебра.

Борнокислое серебро растворяется в аммиаке и азотной кислоте.

5. Хлористый барий осаждает из умеренно концентрированных растворов белый метаборнокислый барий:



растворимый в избытке хлористого бария и аммония.

6. Кальциевые и свинцовые соли реагируют аналогично бариевым солям.

7. Куркума. Куркумовая бумага, смоченная водным раствором свободной борной кислоты, не изменяется в окраске; но, будучи высушена, она окрашивается в красно-бурый цвет ¹⁾. При погружении побуревшей, таким образом, бумаги снова в раствор борной кислоты окраска не изменяется, даже при погружении в разбавленную соляную или серную кислоту (отличие от щелочей). Красно-бурная бумага, смоченная раствором едкого кали или натра, окрашивается в переходящий сине-черный цвет или, при малом количестве борной кислоты, в серо-синий цвет ²⁾. Растворы борнокислых солей, подкисленные разбавленной соляной кислотой, дают ту же реакцию. Этой весьма чувствительной и удобной реакцией для открытия борной кислоты необходимо осторожно пользоваться, так как солянокислые растворы циркононовой, титановой, танталовой, ниобиевой и молибденовой кислот также окрашивают куркумовую бумагу в бурый цвет.

Эту реакцию можно сделать значительно более чувствительной следующим образом: экстрагируют несколько кусочков корня куркумы этиловым алкоголем и к 2—3 каплям полученного желтого раствора прибавляют в фарфоровой чашке попытуемой на борную кислоту жидкости; затем, подкислив уксусной кислотой, выпаривают на водяной бане досуха. В присутствии $\frac{2}{100}$ mgr. B_2O_3 остаток окрашивается очень явственно в красно-бурый цвет и даже $\frac{2}{1000}$ mgr. — дают еще видимую реакцию (F. Henz).

8. Хлорная ртуть дает красный осадок.

Отношение боратов к прокаливанию.

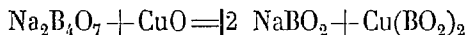
Щелочные бораты, содержащие воду, при плавлении сильно вспучиваются, образуя бесцветное стекло.

Это стекло обладает способностью растворять при высокой температуре многие окислы металлов, причем часто образуются характерно

¹⁾ В присутствии большого количества борной кислоты появляется бурая окраска, без предварительной просушки См. W. Vouhel и E. Bartlet. Ch. Ztg. 1905, I, стр. 629.

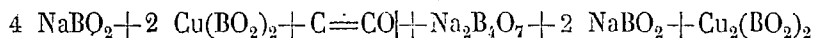
²⁾ Огнеток, интенсивность окраски варьирует с количеством как куркумы, так и борной кислоты. При очень малых количествах борной кислоты и куркумы в очень разбавленных растворах едкого натра появляется почти чисто фиолетовая окраска; при значительной же концентрации борной кислоты и едкой щелочи образуется зелено-черная окраска.

окрашенные метаборнокислые соли (шарик буры); так, напр., окись меди растворяется, образуя спнее стекло:

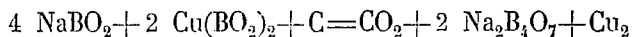


При нагревании шарика в восстановительном пламени (следовательно, с углем) возможны два случая:

а) Окрашенная соль окиси меди восстанавливается в бесцветную соль закиси:



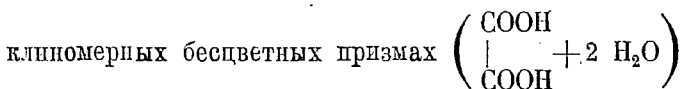
б) Соль окиси меди восстанавливается до металлической меди, шарик становится красно-бурым и непрозрачным:



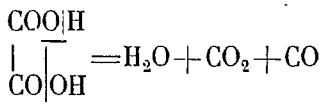
Местонахождение и получение. Щавелевая кислота встречается в виде кислой калиевой и кальциевой соли в соке многих растений, напр., в клевере (щавель).

Фабричным путем щавелевая кислота готовится из древесных опилок посредством сплавления их с едким кали; образующийся щавелевокислый кали превращается путем осаждения известковым молоком в нерастворимую известковую соль, которая затем разлагается серной кислотой. Щавелевая кислота образуется также при окислении концентрированной азотной кислотой бесчисленных органических веществ, как, напр., крахмал, целлюлоза (бумага).

Из водного раствора щавелевая кислота кристаллизуется в одно-



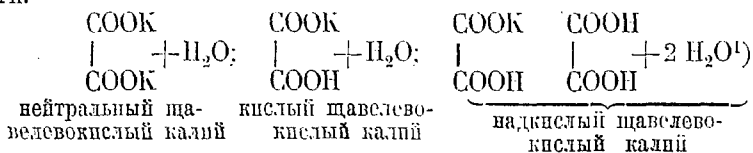
При стоянии над серной кислотой воду содержащая кислота выветривается и постепенно теряет всю воду; остается безводная кислота, которая при умеренном нагревании (150°) возгоняется в виде игл. Но при повышении температуры происходит полное разложение, причем кислота распадается на воду, двуокись и окись углерода:



Кристаллическая, воду содержащая, кислота растворяется в воде, алкоголе и эфире:

100 частей воды	при 20°	растворяют	11.1	часть щавелевой к.
100 » алкоголя	» 15°	»	33.2	» » »
100 » эфира	» 15°	»	1.5	» » »

Щавелевая кислота представляет собою довольно сильную двухосновную кислоту, образующую нейтральные, кислые и надкислые соли.



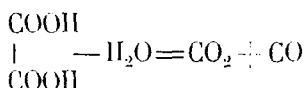
Растворимость щавелевокислых солей. Соли щавелевой кислоты, называемые оксалатами, большую часть не растворяются в воде, исключение представляют соли щелочей и магния. В избытке щавелевокислой соли щелочного металла многие растворяются, образуя двойные соли. Все оксалаты растворяются в минеральных кислотах.

Реакции мокрым путем.

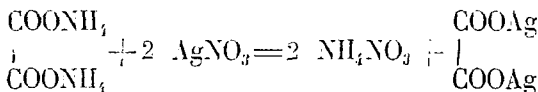
Следует пользоваться для нижеследующих реакций раствором щавелевокислого аммония.

1. **Разбавленная серная кислота** не реагирует²⁾.

2. **Концентрированная серная кислота** при нагревании, отнимая воду, выделяет равные объемы двуокиси и окиси углерода; последняя горит синим пламенем.



3. **Азотнокислое серебро** осаждает белое творожистое щавелевокислое серебро:

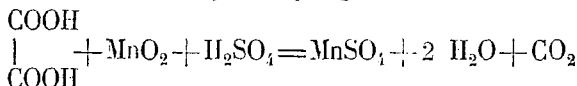


почти нерастворимое в воде, легкорастворимое в аммиаке и азотной кислоте.

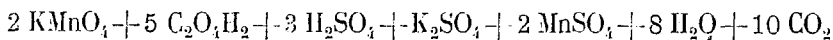
4. **Хлористый барий** осаждает белый щавелевокислый барий, растворимый при кипячении в большом количестве щавелевой и уксусной кислот.

¹⁾ Эту соль можно рассматривать, как соединение кислого щавелевокислого калия с щавелевой кислотой. В немецкой химической литературе она носит название «*Uebersaures* (надкислый) *Kaliumoxalat*» или «*Kaliumtetroxalat*». (*Прим. перев.*)

²⁾ В присутствии перекиси марганца все щавелевокислые соли с разбавленной серной кислотой выделяют двуокись углерода:



Точно так же действуют марганцовокислый калий и разбавленная серная кислота при температуре около 60° С:

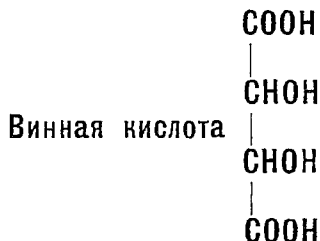


5. Хлористый кальций осаждает белый щавелевокислый кальций, нерастворимый в щавелевой и уксусной кислотах и щавелевокислом аммонии, легко растворимый в соляной и азотной кислотах. Из раствора в минеральных кислотах аммиак снова осаждает щавелевокислый кальций. Последний из всех оксалатов наиболее труднорастворим.

6. Свинцовые соли осаждают белый щавелевокислый свинец, растворимый в азотной кислоте.

Отношение щавелевокислых солей (оксалатов) к прокаливанию.

Все оксалаты при прокаливании разлагаются с незначительным обугливанием. Щавелевокислые щелочи, а также и щавелевокислый барий дают карбонат с выделением окиси углерода. Щавелевокислые соли благородных металлов, а также железа, никкеля, кобальта, меди и т. п. оставляют при прокаливании металл, а остальные — металлчески окислы.



Местонахождение. Винная кислота встречается частью в свободном состоянии, частью в виде кислой кальевой соли в соке многих плодов, главным образом в виноградном соке.

Свободная кислота кристаллизуется в прозрачных одноклиномерных призмах без кристаллизационной воды; ее водный раствор оптически деятелен; она вращает плоскость поляризации вправо.

Винная кислота очень легко растворяется в воде (100 частей воды растворяют при 15° 132 части винной кислоты) и спиртоле, нерастворима в эфире. Соли ее называются тартратами.

Растворимость. Нейтральные щелочные соли и кислая натриевая соль винной кислоты очень легко растворяются в воде; весьма трудно растворимы кислые кальевая и аммониевая соли.

Остальные виннокислые соли в воде труднорастворимы, но все более или менее легко растворяются в нейтральных щелочных солях винной кислоты с образованием комплексных солей.

Важнейшими виннокислыми солями в продаже являются винный камень, сегнетова соль (виннокислый кальций-натрий) и вторичный камень (см. стр. 86).

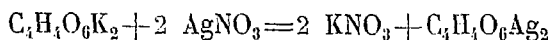
Реакции мокрым путем.

Следует пользоваться раствором сегнетовой соли.

1. Разбавленная серная кислота не реагирует.

2. Концентрированная серная кислота при нагревании обугливает винную кислоту или любую из ее солей с выделением сернистого ангидрида.

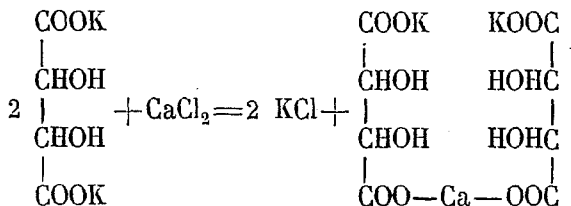
3. Азотнокислое серебро не дает осадка в растворе свободной винной кислоты, но из растворов нейтральных ее солей тотчас выделяет белый творожистый осадок виннокислого серебра:



легкорастворимого в азотной кислоте и аммиаке и в избытке щелочной виннокислой соли. При нагревании аммиачного раствора серебряной соли выделяется металлическое серебро. Эту весьма важную реакцию для открытия винной кислоты производят следующим образом:

К чистому раствору виннокислой соли до тех пор приливают азотнокислое серебра, пока не прекратится дальнейшее образование осадка; затем по каплям прибавляют очень разбавленного аммиака только до растворения осадка, после чего пробирку с раствором ставят в воду, нагретую до 60—70°. Спустя 15—20 минут, серебро выделяется на стенках пробирки в виде красного блестящего зеркала. Но в присутствии других кислот эта весьма чувствительная реакция не может быть с уверенностью произведена непосредственно. В таких случаях выделяют сначала винную кислоту в виде кислой виннокалиевой соли, для чего в концентрированному, по возможности, раствору, содержащему кислоту, прибавляют поташа (K₂CO₃) в твердом виде до щелочной реакции; винная кислота превращается при этом в легко растворимую нейтральную виннокалиевую соль. При осторожном подкислении полученного раствора ледяной уксусной кислотой выделяется тотчас в присутствии более или менее значительных количеств винной кислоты¹⁾ кислая виннокалиевая соль, которую затем отфильтровывают, промывают малым количеством холодной воды и растворяют, по возможности, в разбавленном растворе едкого натра. Таким образом получается раствор, легко дающий с азотнокислым серебром и аммиаком серебряное зеркало.

4. Хлористые кальций и барий. Хлористый кальций, прибавляемый по каплям в концентрированному раствору нейтральной виннокислой щелочи, в отсутствии аммонийных солей дает белый аморфный осадок, снова растворяющийся с образованием легкорастворимого виннокислого калий-кальция:



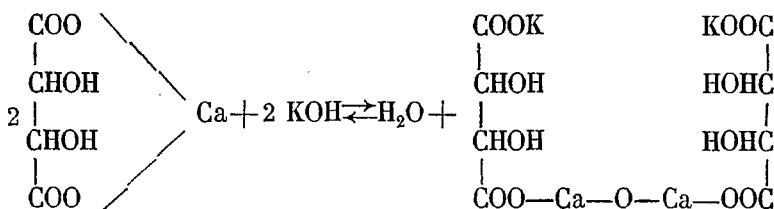
Лишь по прибавлении хлористого кальция, в количестве, достаточном для полного разложения виннокалиевой соли, образуется неус-

¹⁾ Если от прибавления ледяной уксусной кислоты осадок не образуется, то прибавляют немного алкоголя, отчего тотчас появляется осадок. Последний отфильтровывают, промывают разбавленным алкоголем, сушат и только после этого, растворив в разбавленном едком натре, постукают, как выше указано. Неудаление алкоголя может иногда, даже в отсутствии винной кислоты, обусловить появление серебряного зеркала.

чающийся хлопьевидный, скоро кристаллизующийся осадок нейтрального виннокислого кальция:

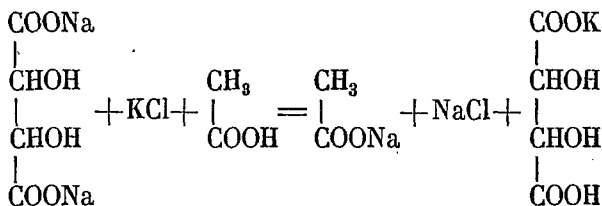


В неконцентрированном растворе осадок от прибавления хлористого кальция вначале часто не образуется; только после продолжительного стояния или еще быстрее при трении стеклянной палочкой о стенки сосуда выделяется кристаллический осадок: $C_4H_4O_6Ca + 4 H_2O$. Виннокислый кальций очень трудно растворим в воде; 100 ч. воды растворяют при 15°C 0.0159 ч., а 100 ч. кипящей воды — 0.0285 ч. кристаллической соли. Осадок растворяется в уксусной кислоте (отличие от щавелевокислого кальция), но также и в умеренно концентрированном, свободном от угольной кислоты, едком кали или натре, вероятно, вследствие комплексной соли¹⁾:



При кипячении этого раствора виннокальциевая соль выделяется в виде объемистого студенистого осадка, который при охлаждении снова растворяется. Присутствие хлористого аммония замедляет образование виннокальциевой соли, но не препятствует ему: после продолжительного стояния выделяется тяжелый кристаллический осадок (отличие от лимонной кислоты).

5. Калиевые соли не выделяют осадка из нейтральных растворов виннокислых щелочей; при подкислении же раствора уксусной кислотой выделяется тотчас или спустя некоторое время, смотря по концентрации раствора, кристаллический кислый виннокислый калий:



Кислый виннокислый калий в воде трудно растворим (100 ч. воды растворяют 0.45 ч. соли), а также и в уксусной кислоте, напротив, легко растворим в минеральных кислотах, едких и углекислых щелочах.

¹⁾ Эту реакцию производят следующим образом: приблизительно к $\frac{1}{2}$ г. см. не очень разбавленного раствора сегнетовой соли прибавляют по каплям $CaCl_2$ до образования исчезающего осадка. Затем по каплям же приливают концентрированного раствора едкого кали или натра и разбалтывают, осадок при этом легко растворяется. Разбавив полученный раствор приблизительно 15 г. см. воды и прокипятив, тотчас получают выделившуюся аморфную соль.

Хлористый калий дает с концентрированным раствором свободной винной кислоты осадок винного камня (кислого виннокислого калия), несмотря на присутствие образующейся свободной соляной кислоты; в разбавленных растворах осадок образуется лишь по прибавлении уксуснокислого патрия (стр. 40).

6. Уксуснокислый свинец осаждает из нейтрального раствора белый хлопьевидный виннокислый свинец, легко растворимый в азотной кислоте и аммиаке.

Реакции сухим путем.

Свободная винная кислота плавится при 135°C и разлагается при более высокой температуре с выделением угля и продуктов сухой перегонки (запах жженого сахара).

Виннокислые щелочи также разлагаются при прокаливании, причем остается уголь и углекислая щелочь.

Остаток от прокалывания при действии на него кислоты шипит.

Виннокислый аммоний оставляет только уголь; остаток от прокалывания не шипит при прибавлении кислоты.

Щелочно-земельные соли винной кислоты оставляют паряду с углем карбонат, при более сильном прокаливании—окись.

Виннокислые соли тех металлов, окиси которых восстанавливаются углем до металла, дают в остатке металл (Ag—Pb—Fe—Ni—Co—и т. п.).



Лимонная кислота находится в соке многих плодов. Она представляет собою трехосновную кислоту, легко растворимую в воде и алкоголе, весьма трудно в эфире.

Соли лимонной кислоты называются цитратами.

Растворимость. Лимоннокислые щелочи легко растворяются в воде и образуют легко растворимые комплексные соли с лимоннокислыми солями тяжелых металлов, которые, сами по себе, трудно или совсем нерастворимы; раствор последних не дает осадка с едкими и углекислыми щелочами, аммиаком и т. п.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор лимоннокислого калия.

1. Разбавленная серная кислота не реагирует.

2. Крепкая серная кислота при нагревании обугливает, причем выделяется сернистый ангидрид.

3. Азотнокислое серебро образует в нейтральных растворах хлопьевидный осадок лимонносеребряной соли ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Ag}_3$), легко растворимой в азотной кислоте и аммиаке. При нагревании аммиачного

раствора до 60°C не образуется серебряного зеркала (отличие от винной кислоты); но при нагревании раствора до кипения происходит постепенное выделение серебра.

4. Хлористые барий и кальций не выделяют осадка из нейтральных растворов (отличие от винной кислоты). Но если к раствору прилить едкого натра в присутствии избытка хлористого кальция, то тотчас появляется хлопьевидный осадок средней лимоннокальциевой соли, нерастворимой в едком кали, легко растворимой в хлористом аммонии. При кипячении раствора, содержащего хлористый аммоний, выделяется кристаллический лимоннокислый кальций, который уже не растворяется в хлористом аммонии.

5. Известковая вода, прибавленная в избытке, не дает осадка в нейтральных растворах лимоннокислых солей, напротив, при нагревании осаждается трехосновная лимоннокальциевая соль в виде хлопьевидного белого осадка, снова почти вполне растворяющегося при охлаждении.

6. Уксуснониислый свинец осаждает аморфный лимоннокислый свинец $[(C_6H_5O_7)_2Pb_3 + H_2O]$, как из растворов свободной кислоты, так и из растворов нейтральных солей.

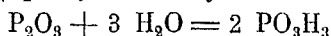
7. Сернониислая соль окиси ртути. Реактив Denigés¹⁾: 5 гр. окиси ртути растворяют в смеси из 100 ж. см. воды и 20 ж. см. концентрированной серной кислоты. К раствору, содержащему лимонную кислоту, прибавляют $\frac{1}{20}$ объема вышеприведенного реактива, затем нагревают до кипения и приливают от трех до десяти капель $\frac{1}{10}$ нормального раствора перманганата: тотчас образуется белый кристаллический осадок. Реакция весьма чувствительна; 0.5 гр. лимонной кислоты в 1 литре дают еще явственную реакцию. Последняя легко удаётся также и в присутствии винной, яблочной, шавелевой, серной и фосфорной кислот, но для этого необходимо прибавлять несколько больше перманганата.

Реакции сухим путем.

Лимоннокислые соли относятся к прокаливанию точно так же, как и виннокислые.



Образование. При медленном сгорании фосфора на воздухе образуется трехокись фосфора, ангидрид фосфористой кислоты, дающий с холодной водой фосфористую кислоту:



Еще легче получить ее путем разложения трехгалогенных соединений фосфора водою:



¹⁾ Comptes rend. 130, стр. 32. Z. f. anal. Ch. 38 (1899), стр. 718. Z. f. analyt. Ch. 40 (1901), стр. 121. Далее, см. *Stahre*. Z. f. analyt. Ch. 36 (1897), стр. 195 и *Alfred Wöhler* в том же журнале 41 (1902), стр. 94.

Образующуюся хлористоводородную кислоту удаляют выпариванием продуктов реакции, а воду—путем нагревания до 180°. По охлаждении масса отвердевает в расплывающееся кристаллическое вещество, плавящееся при 70°.

При нейтрализации фосфористой кислоты основаниями получаются соли ее, называемые фосфитами. При этом, однако, никогда не удастся заместить металлами больше двух водородных атомов, и поэтому фосфористую кислоту обыкновенно рассматривают, как двух-основную кислоту¹⁾.

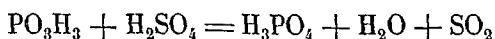
Растворимость. Только щелочные соли фосфористой кислоты растворяются в воде; в кислотах же растворяются все соли.

Реакции мокрым путем.

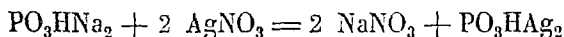
Следует употреблять раствор фосфористокислого натрия.

1. Разбавленная серная кислота не реагирует.

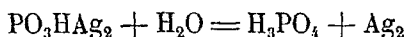
2. Концентрированная серная кислота на холоду не реагирует; при нагревании же серная кислота восстанавливается фосфористой в сернистую кислоту, легко распознаваемую по запаху горящей серы:



3. Азотнокислое серебро сначала образует белый осадок фосфористокислого серебра.



которое, при ведении реакции в концентрированном растворе (уже на холоду), а в разбавленном растворе при нагревании, выделяет черное металлическое серебро:



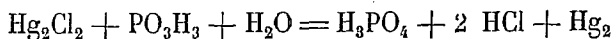
4. Хлористый барий осаждает белый фосфористокислый барий, растворимый во всех кислотах.

5. Уксуснокислый свинец осаждает фосфористокислый свинец, нерастворимый в уксусной кислоте.

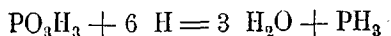
6. Хлорная ртуть восстанавливается фосфористой кислотой в хлористую, медленно на холоду, быстро при нагревании:



В присутствии избытка фосфористой кислоты восстановление при нагревании (но не на холоду) идет дальше, причем выделяется серная металлическая ртуть:



7. Водород в момент выделения (цинк и серная кислота) восстанавливает фосфористую кислоту в фосфористый водород:

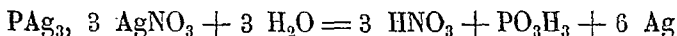


¹⁾ В органической химии известны соединения, являющиеся производными трехосновной фосфористой кислоты $[\text{P}(\text{OH})_3]$.

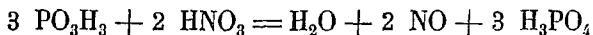
При действии последнего на концентрированный раствор азотно-кислого серебра (1 : 1) или, что еще лучше, на азотнокислое серебро в твердом виде, последние, как и при мышьяковистом водороде, окрашиваются в желтый цвет:



Это желтое соединение разлагается водою, причем выделяется металлическое серебро серо-белого цвета:

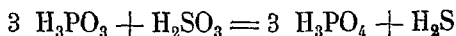


Но фосфористая кислота тотчас окисляется выделившейся при реакции азотной кислотой в фосфорную:

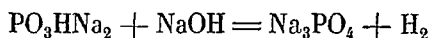


Если зажечь смесь водорода с фосфористым водородом при выходе ее из трубки с платиновым наконечником, то такая смесь будет гореть изумрудно-зеленым пламенем¹⁾.

8. Сернистая кислота восстанавливается фосфористой кислотой в сероводород:



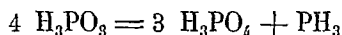
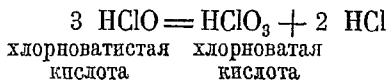
9. Концентрированный раствор едкого кали. Фосфористокислая соль при кипячении с очень крепким раствором едкого кали превращается с выделением водорода в фосфорнокислую соль:



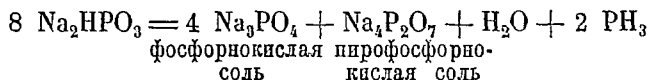
С разбавленным едким кали выделение водорода очень слабо.

Реакции сухим путем.

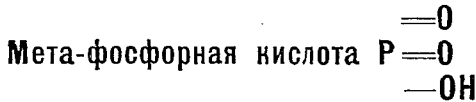
Фосфористая кислота, подобно хлорноватистой кислоте, переходит при нагревании на счет своего собственного кислорода в соединение высшей степени окисления, причем часть кислоты, являющейся окислителем, восстанавливается в водородное соединение:



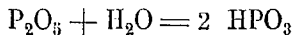
Точно так же относятся и соли фосфористой кислоты:



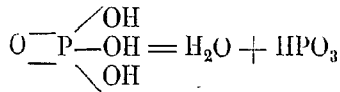
¹⁾ Реакция Blondlot-Dussart'a, Z. f. anal. Ch. I, стр. 29.



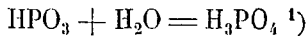
Одноосновная мета-фосфорная кислота легко получается путем обработки водой пятиокиси фосфора:



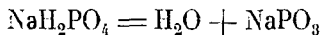
а также путем сильного нагревания орто-фосфорной кислоты:



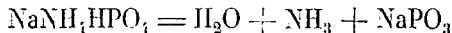
Мета-фосфорная кислота представляет собою бесцветную стекловидную, на воздухе расплывающуюся массу. При кипячении ее водного раствора она снова поглощает воду и превращается в орто-фосфорную кислоту:



Соли мета-фосфорной кислоты (мета-фосфаты) легко получают при прокаливании однометаллических солей орто-фосфорной кислоты:



или при прокаливании фосфорно-аммонийно-натривой соли:



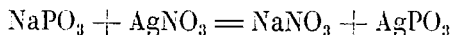
При кипячении водного раствора солей мета-фосфорной кислоты в присутствии минеральных кислот получают соли орто-фосфорной кислоты.

Растворимость. Мета-фосфорные соли щелочей и магния растворимы в воде; остальные соли или трудно, или совсем нерастворимы в воде, но легко растворяются в азотной кислоте, в избытке мета-фосфорной кислоты и в избытке щелочных солей последней.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять мета-фосфорнокислый натрий.

- 1. Серная кислота** не дает видимой реакции.
- 2. Азотнокислое серебро** осаждает белое мета-фосфорнокислое серебро, растворимое в аммиаке и азотной кислоте:



3. Хлористый барий образует объемистый осадок мета-фосфорнокислого бария, растворимого в избытке мета-фосфорно-натривой соли; из получающегося раствора аммиак не выделяет осадка. При этом, вероятно, образуется дву-метафосфорнокислая соль бария и натрия или другая какая-либо поли-метафосфорнокислая соль.

¹⁾ Постепенное поглощение воды и переход в орто-фосфорную кислоту совершается также и на холоду.

4. Магниевоы соли не образуют осадков в умеренно-разбавленных растворах ни на холоду, ни при кипячении (отличие от ортофосфорной кислоты).

5. Молибденовоаммонийная соль на холоду не дает осадка; при кипячении же мета-фосфорная кислота в кислом растворе переходит в орто-фосфорную, и тогда появляется характерный желтый осадок.

6. Раствор белка свертывается водным раствором свободной кислоты (отличие от пиро-и орто-фосфорной кислот), но не раствором щелочных солей мета-фосфорной кислоты; последние свертывают раствор белка лишь по прибавлении уксусной кислоты.

7. Водород в момент выделения не восстанавливает мета-фосфорной кислоты (отличие от фосфористой кислоты).

Реакции сухим путем.

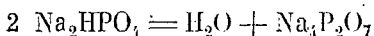
Щелочные соли мета-фосфорной кислоты в расплавленном состоянии представляют собою стекловидную массу, растворяющую многие металлические окиси с характерным окрашиванием, причем образуется орто-фосфорнокислая соль. («Перлы фосфорной соли», см. фосфорную кислоту). При сплавлении с содой соли мета-фосфорной кислоты превращаются в соли орто-фосфорной кислоты.

Пиро-фосфорная кислота $H_4P_2O_7$.

Четырехосновная пиро-фосфорная кислота образуется при нагревании орто-фосфорной кислоты до 213° .

Она представляет собою мягкую стекловидную массу, легко растворяющуюся в воде и постепенно переходящую с поглощением воды в фосфорную (орто-фосфорную) кислоту; это превращение совершается значительно быстрее при кипячении.

Соли пиро-фосфорной кислоты, пирофосфаты, легко получают при прокаливании двуметаллических солей фосфорной кислоты:



Растворимость. Пирофосфаты щелочей растворяются в воде, все остальные трудно или совсем нерастворимы; в кислотах растворяются легко все пирофосфаты, а многие и в избытке пирофосфата натрия.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор пиро-фосфорнокислого натрия.

1. Серная кислота не реагирует.

2. Азотнокислое серебро дает белый творожистый осадок, растворимый в аммиаке и азотной кислоте.

3. Хлористый барий дает белый аморфный осадок, растворимый в кислотах.

4. Хлористый калий выделяет белый осадок, растворимый в избытке как магнезиальной, так и пиро-фосфорнонатриевой соли. При

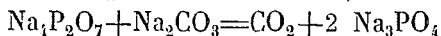
кипячении такого раствора образуется осадок, не исчезающий при охлаждении.

5. Молибденовоаммонийная соль на холоду не дает осадка, но при кипячении осаждается желтая аммонийная соль фосфорномолибденовой кислоты.

6. Белок не свертывается свободной пиро-фосфорной кислотой (отличие от мета-фосфорной кислоты).

Реакции сухим путем.

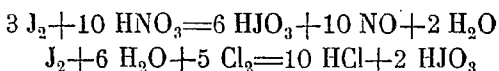
Все пирофосфаты при сплавлении с содой переходят в ортофосфаты (соли обыкновенной фосфорной кислоты):



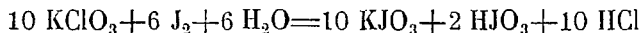
Иодноватая кислота HJO_3 .

Местонахождение: в морской воде и в чилийской селитре в виде иодноватокислого калия.

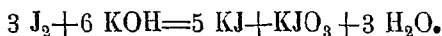
Образование: при окислении иода посредством дымящейся азотной кислоты или при действии хлора на взвешенный в воде иод:



Соли иодноватой кислоты называются иодатами. Важнейшая из них, иодат калия (иодноватокислый калий), получается путем нагревания слабо подкисленного раствора хлорноватокислого калия с иодом:



Точно так же получают иодаты при нагревании растворов едких щелочей с иодом:



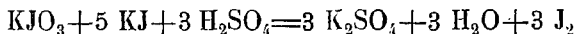
Средство иода к кислороду больше средства хлора, по отношению же к металлам, наоборот, средство хлора больше.

Иодиды (соли иодистоводородной кислоты) в щелочном растворе окисляются гипохлоритами (солями хлорноватистой кислоты) и марганцовокислым калием в иодаты.

Растворимость. Иодноватокислые щелочи растворяются в воде, остальные иодаты трудно или совсем нерастворимы.

Реакции мокрым путем.

1. Серная кислота. Как разбавленная, так и концентрированная не разлагают иодноватой кислоты, но в присутствии восстанавливающих веществ, как, напр., иодистого и сернистого водорода, солей закиси железа, иодноватая кислота разлагается с выделением иода:



2. Азотнокислое серебро осаждает белое творожистое иодноватокислое серебро (AgJO_3), легко растворимое в аммиаке, трудно растворимое в разбавленной азотной кислоте.

3. Хлористый барий осаждает белый подноватокислый барий, трудно растворяющийся в горячей воде (100 частей кипящей воды растворяют 0,6 частей соли) и лишь медленно в разбавленной соляной или азотной кислотах.

4. Уксуснокислый свинец осаждает подноватокислый свинец, очень трудно растворимый в воде и мало растворимый в разбавленной азотной кислоте.

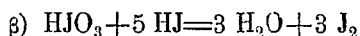
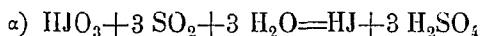
5. Восстанавливающие вещества:

а) Иодистый водород восстанавливает иодноватую кислоту с выделением иода:

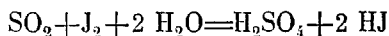


Из концентрированного раствора иод выделяется в виде бурого порошка; разбавленные растворы окрашиваются в желтый цвет. При взбалтывании с хлороформом или сернистым углеродом последние извлекают иод, окрашиваясь в красно-фиолетовый цвет.

б) При действии сернистой кислоты, если только взяты не слишком большие количества ее, также происходит выделение иода. Реакция протекает в двух фазах:



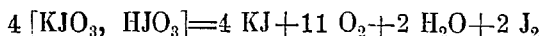
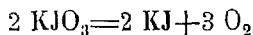
В присутствии большого количества сернистой кислоты не наблюдается выделения иода, потому что последний превращается в иодистый водород:



в) Цинковая пыль (лучше сплав Дебарда) восстанавливает нейтральные растворы подноватокислых солей в иодиды.

Реакции сухим путем.

При нагревании на угле все подноватокислые соли вспыхивают, но менее энергично, чем хлорноватокислые соли; все иодаты разлагаются при нагревании, частью с выделением, частью без выделения иода. Так, напр., нейтральные иодаты щелочей вполне распадаются на иодид и кислород, между тем как кислые подноватокислые щелочи выделяют при этом иод:



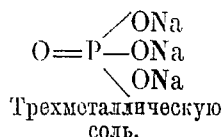
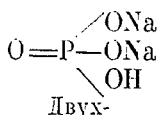
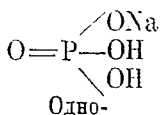
Группа IV.

Азотнокислое серебро выделяет из нейтральных растворов окрашенные осадки, растворимые в азотной кислоте.

Хлористый барий также дает растворимые в азотной кислоте осадки.



Фосфорная или орто-фосфорная кислота получается путем окисления фосфора азотной кислотой, далее, при кипячении мета- и пиро-фосфорной кислот с водой. Она представляет собою трехосновную кислоту и, смотря по тому, замещены ли металлом одни, два или все три водородных атома, она дает:



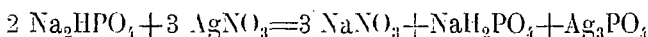
Растворимость. Фосфорнокислые щелочи растворимы в воде, а также однометаллические соли щелочных земель; двухметаллические соли почти нерастворимы в воде, трехметаллические же соли и все остальные фосфаты совсем нерастворимы. Минеральные кислоты служат растворителями для всех фосфатов.

Реакции мокрым путем.

Для этих реакций следует употреблять раствор двунатривой соли фосфорной кислоты.

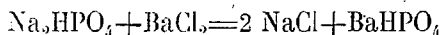
1. Серная кислота в разбавленном или концентрированном виде не вызывает видимого разложения.

2. Азотнокислое серебро дает желтый осадок фосфорнокислого серебра (отличие от мета- и пиро-фосфорной кислот):

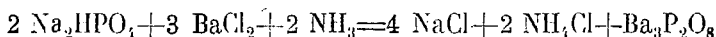


легко растворимого в азотной кислоте и аммиаке. Образование осадка может, следовательно, произойти только в нейтральном растворе.

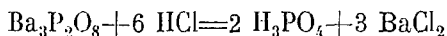
3. Хлористый барий осаждает белый, аморфный фосфорнокислый барий:



В присутствии аммиака осаждается трехметаллическая соль:

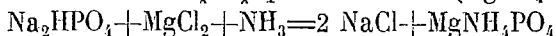


Фосфорнокислый барий, а также и соответственные кальциевая и стронциевая соли легко растворяются в минеральных и уксусной кислотах (отличие от фосфорнокислых солей алюминия и окиси железа):



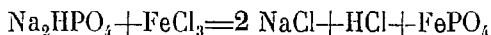
От прибавления аммиака освобождавшаяся фосфорная кислота превращается в фосфорнокислый аммоний, который с хлористым барием снова образует нерастворимый фосфорнокислый барий.

4. Магнезиальная смесь (смесь из хлористого аммония, аммиака и какой-нибудь магниевой соли, лучше всего хлористого магния) выделяет из очень разбавленных растворов белый кристаллический осадок аммониево-магниевой соли фосфорной кислоты ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$)

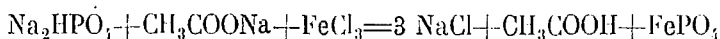


растворимой во всех кислотах и почти нерастворимой в разбавленном $2\frac{1}{2}\%$ -ном аммиаке. Реакция весьма чувствительна (см. стр. 53).

5. Хлорное железо. Раствор хлорного железа выделяет из раствора фосфорнонатриевой соли желтовато-белый осадок фосфорнокислой соли окиси железа:



Так как при этой реакции выделяется свободная соляная кислота, то осаждение фосфорной кислоты не может быть количественным, потому что фосфорнокислая соль окиси железа легко растворяется в соляной кислоте. Прибавление к раствору уксуснокислого натрия парализует действие соляной кислоты, вместо которой появляется эквивалентное количество уксусной кислоты, не растворяющей фосфорнокислой соли окиси железа; в этом случае осаждается вся фосфорная кислота:



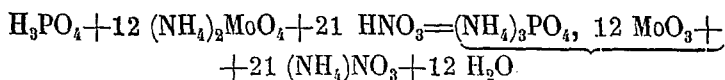
Фосфорнокислая соль окиси железа заметно растворяется в хлорном железе и уксуснокислой соли окиси железа, поэтому осаждение должно производить при температуре кипения с возможно малым избытком хлорного железа. Вследствие этого небольшой избыток хлорного железа выделится вместе с фосфорнокислой солью окиси железа в виде основной уксуснокислой соли окиси железа, чем и уничтожится его растворяющее действие. Фильтруя раствор горячим, получают фильтрат, свободный от железа и фосфорной кислоты.

Так как фосфорнокислая соль окиси железа нерастворима в уксусной кислоте, то с помощью хлорного железа можно отделить фосфорную кислоту в виде фосфорнокислой соли окиси железа от всех растворимых в уксусной кислоте фосфатов, напр., от фосфорнокислых солей кальция, стронция, бария и магния.

При этом поступают следующим образом: фосфорнокислую соль, подлежащую испытанию, растворяют в возможно малом количестве соляной кислоты, к раствору прибавляют углекислого аммония до образования небольшого, исчезающего осадка, который затем снова растворяют в нескольких каплях разбавленной соляной кислоты и затем прибавляют уксуснокислого аммония и по каплям хлорного железа до тех пор, пока жидкость над образующимся желтовато-белым осадком фосфорнокислой соли окиси железа не окрасится в буроватый цвет, после чего, разбавив сильно водой, нагревают до кипения и фильтруют жидкость горячей. Чтобы открыть фосфорную кислоту в образовавшемся осадке, последний растворяют в азотной кислоте, выпаривают до небольшого объема и прибавляют молибденовокислого аммония, причем образуется желтая кристаллическая аммонийная соль.

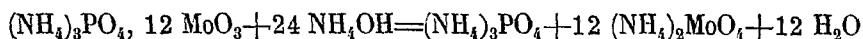
фосфорномолибденовой кислоты (см. § 6); или осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте и прибавляют 2 *гр.* винной кислоты, а затем аммиака до щелочной реакции (железо при этом не осаждается, см. стр. 94, § 6). Из такого аммиачного раствора фосфорная кислота легко осаждается магниезальной смесью в виде магниезо-аммонийной соли фосфорной кислоты.

6. Молибденовокислый аммоний, прибавленный в большом избытке, осаждает, спустя некоторое время, на холоду из азотнокислого раствора желтый кристаллический осадок фосфорномолибденовокислого аммония; это осаждение совершается быстрее при слабом нагревании:



Эта реакция вполне аналогична реакции на мышьяковую кислоту (см. стр. 174), с той только разницей, что мышьяковое соединение образуется быстро лишь при температуре кипения. Присутствие азотнокислого аммония благоприятствует в высшей степени образованию осадка.

Фосфорномолибденовокислый аммоний легко растворяется в щелочах и аммиаке:



но также и в избытке раствора какой-либо фосфорнокислой щелочи с образованием более бедных молибденом соединений. Поэтому-то всегда необходимо молибденовокислый аммоний употреблять в большом избытке.

Открытие фосфора в стали или в различных сортах железа.

Фосфор в стали и в железе находится в очень малом количестве в виде фосфористого железа (большею частью меньше 0.1%). Открытие фосфора производится путем превращения его в фосфорную кислоту, которая затем определяется посредством одной из вышеприведенных реакций. Но так как количества фосфора в железе очень малы, то для получения заметных осадков необходимо брать для анализа большие количества исследуемого материала. Лучший прием для этого следующий: растворяют 5—10 *гр.* железа или стали приблизительно в 60 *к. см.* азотной кислоты¹⁾ уд. в. 1.2; раствор выпаривают досуха и прокалывают на голом пламени при постоянном помешивании стеклянной палочкой до тех пор, пока не прекратится выделение краснобурых паров. Таким путем разрушаются все органические вещества и обезвоживается кремневая кислота. По охлаждении полученные окислы растворяют при умеренном нагревании в 50—60 *к. см.* дымящейся соляной кислоты, избыток последней удаляют выпариванием, придают воды и отфильтровывают от кремневой кислоты.

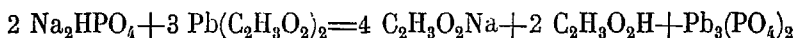
¹⁾ При растворении железа или стали в соляной или серной кислотах большая часть, а иногда и все количество фосфора улетучивается в виде фосфористого водорода, между тем как азотная кислота окисляет весь фосфор в фосфорную кислоту.

В фильтрате теперь находятся все железо и вся фосфорная кислота, которая может быть открыта или реакцией с молибденовоокислым аммонием или магниезальной смесью. Для открытия фосфорной кислоты посредством первой реакции фильтрат выпаривают досуха, растворяют в возможно малом количестве азотной кислоты (уд. в. 1·2), прибавляют 50 к. см. молибденовоокислого аммония и 15—20 к. см. 75%-ного раствора азотнокислого аммония, затем, слабо нагрев, оставляют стоять в течение 12 часов.

Появление желтого кристаллического осадка служит признаком присутствия фосфорной кислоты.

Для открытия фосфорной кислоты при помощи второй реакции (с магниезальной смесью) необходимо сначала удалить большую часть железа. Для этой цели солянокислый фильтрат нейтрализуют аммиаком, прибавляют насыщенный раствор сернистого ангидрида и кипятят, отчего раствор, сначала окрашенный в темно-буро-красный цвет, обесцвечивается совсем или делается зеленоватым. Прибавив 20 к. см. крепкой соляной кислоты, продолжают кипячение до удаления избытка сернистого ангидрида. При такой обработке вся соль окиси железа восстанавливается в соль закиси. После этого прибавляют несколько капель хлорной воды, отчего образуется немного соли окиси железа, нейтрализуют аммиаком, разбавляют водою приблизительно до 1 литра, приливают 3 к. см. насыщенного раствора уксуснокислого аммония и 5 к. см. уксусной кислоты и нагревают до кипения; при этом вся соль окиси железа осадится в виде фосфорноокислой и основной уксусноокислой солей, между тем как большая часть железа останется в растворе в виде соли закиси железа. Небольшой бурый осадок отфильтровывают через маленький слоеный фильтр, промывают горячей водою, растворяют в разбавленной соляной кислоте, выпаривают почти досуха, прибавляют 2 гр. лимонной кислоты (или винной), растворенной в возможно малом количестве воды, пересыщают аммиаком и осаждают фосфорную кислоту магниезальной смесью: белый кристаллический осадок указывает на присутствие фосфорной кислоты.

7. Уксусноокислый свинец осаждают белый фосфорноокислый свинец, почти нерастворимый в уксусной кислоте:



8. Водород в момент выделения не восстанавливает фосфорной кислоты (отличие от фосфористой и фосфорноватистой кислот).

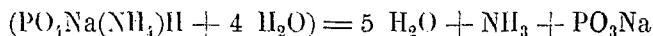
9. Мета-оловянная кислота. Металлическое олово в растворе фосфорной кислоты или фосфорноокислой соли, содержащем азотную кислоту, превращается в мета-оловянную кислоту, дающую с фосфорной кислотой нерастворимое в азотной кислоте соединение (вероятно, комплексную фосфорнооловянную кислоту). Таким свойством мета-оловянной кислоты часто пользуются для отделения металлов от фосфорной кислоты.

10. Азотнокислая соль закиси ртути осаждают из почти нейтрального раствора белую фосфорноокислую соль закиси ртути, нерастворимую в уксусной, растворимую в азотной кислоте.

Реакции сухим путем.

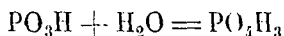
Трехметаллические соли щелочей плавятся, не разлагаясь, двухметаллические при плавлении теряют воду и образуют пиро-фосфорнокислую соль, а однометаллические дают мета-фосфорнокислую соль в виде стекловидной массы.

Употребляемая в качестве реактива «фосфорная соль», натриево-аммонийная соль фосфорной кислоты, плавится при накаливании, теряя воду и аммиак и образуя мета-фосфорнокислый натрий в виде прозрачного стекла:

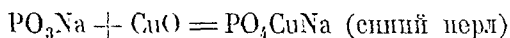


При плавлении этой соли на платиновой проволоке образуется прозрачный шарик, «перл фосфорной соли».

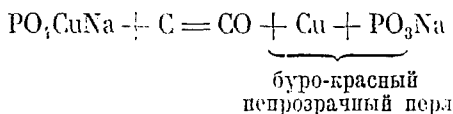
Подобно тому, как мета-фосфорная кислота при кипячении с водой присоединяет последнюю, образуя орто-фосфорную кислоту:



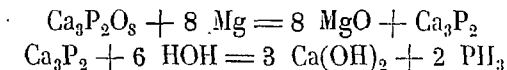
точно так же и мета-фосфорнокислый натрий при плавлении присоединяет многие окислы, образуя характерно окрашенные орто-фосфорнокислые соли:



которые восстанавливаются в восстановительном пламени:



Многие безводные фосфаты при прокаливании с магнием восстанавливаются в фосфористые металлы, которые, будучи смочены водой (для чего достаточно подышать на прокаленную пробку), дают характерный щелочной запах фосфористого водорода, напр.:

Фосфор P=31. Мол. в. (P₄)=124.

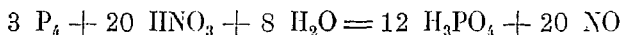
В природе фосфор встречается только в виде фосфатов, из которых фосфат кальция—самый важный. Кристаллизующимся в гексагональной системе его находят в виде апатита $[(\text{PO}_4)_3(\text{ClF})\text{Ca}_5]$ и фосфорита (последний с посторонними примесями), находящего в качестве средства для удобрения широкое применение. Фосфорнокислый кальций представляет собою существенную составную часть костей и растительных семян.

Интерес представляет также встречающееся в природе соединение фосфора, а именно зеленая свинцовая руда или пироморфит (см. стр. 144), изоморфный с апатитом, валаднийитом и миметезитом.

Свойства. Фосфор известен в трех аллотропических видоизменениях:

- а) обыкновенный или бесцветный фосфор,
- б) красный, кристаллический фосфор,
- в) черный, кристаллический фосфор.

Обыкновенный фосфор ядовит, в чистом состоянии он бесцветен (под влиянием света он желтеет и постепенно покрывается слоем красного фосфора), плавится при 44° С и воспламеняется на воздухе при 60° С, вследствие чего его необходимо сохранять под водой. Он легко растворяется в сернистом углеводе, немного—в эфире. Азотная кислота легко окисляет его в фосфорную кислоту:



Красный фосфор, кристаллизующийся в гексагональной системе (ромбоэдр), образуется при нагревании без доступа воздуха бесцветного фосфора приблизительно до 250° С. Он не ядовит, не растворяется в сернистом углеводе и воспламеняется лишь при 256° С. Он не светит в темноте, следовательно, не окисляется на воздухе, но легко окисляется азотной кислотой в фосфорную кислоту.

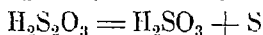
Черный фосфор получается при нагревании красного фосфора со свинцом в запаянной трубке до красного каления; но охлажденной массы последнюю обрабатывают разбавленной азотной кислотой, причем свинец растворяется, а черный фосфор остается. При 360° С он переходит в бесцветный фосфор.

Фосфор находится во многих органических веществах. Для открытия его исследуемое соединение нагревают в трубке с дымящейся азотной кислотой, причем органическое соединение разрушается, а фосфор окисляется в фосфорную кислоту, которую открывают посредством вышеописанных реакций.

О мышьяковистой и мышьяковой кислотах мы уже говорили на стр. 166 и 171, а также и о хромовой кислоте, стр. 78.

Серноватистая (тиосерная) кислота $SO_2 \begin{array}{l} \text{—SH} \\ \text{—OH} \end{array}$

Эта весьма нестойкая кислота скоро распадается в разбавленном водном растворе на сернистую кислоту и серу:

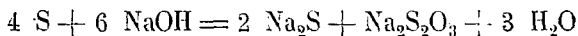


Если к водному раствору серноватистой соли прибавить разбавленной соляной или серной кислоты, то раствор остается только непродолжительное время прозрачным, и скоро появляется муть, обусловленная выделяющейся серой, окрашенной в желтый цвет. (Большую часть сера, получаемая осаждением, белого цвета).

Более прочны соли тиосерной кислоты, называемые тиосульфатами.

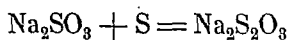
Образование тиосульфатов.

1. Путем кипячения серы с гидратами оксидов щелочных или щелочно-земельных металлов:



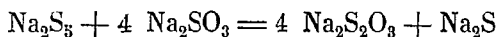
Эта реакция аналогична реакции образования хлорида и гипохлорита, фосфида (фосфористого водорода) и гипофосфита (соли фосфорноватистой кислоты) при действии хлора (брома, иода) и фосфора на гидраты окисей (см. стр. 231 и 270).

2. Путем кипячения сульфитов с серой:

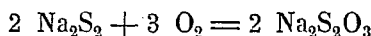


Эта реакция аналогична окислению сульфита в сульфат свободным кислородом.

3. Путем обработки многосернистых щелочей сернисто-кислой щелочью на холоду:



4. Путем окисления многосернистых металлов:



Эта реакция протекает при кипячении растворов многосернистых соединений на воздухе, а также при продолжительном стоянии их. Желтый сернистый аммоний при стоянии на воздухе превращается в серноватистокислый аммоний с выделением серы.

Тиосульфаты в водном растворе при отсутствии угольной кислоты сохраняются довольно хорошо. В присутствии угольной кислоты они постепенно разлагаются с выделением серы.

Важнейшей солью в торговле является серноватистокислый натрий ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$).

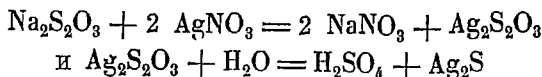
Растворимость. Тиосульфаты щелочей, цинка и кадмия легко растворяются в воде, остальные—трудно; многие растворяются в избытке серноватистокислой щелочи с образованием комплексных солей.

Реакции мокрым путем.

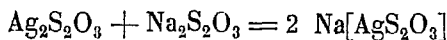
Следует употреблять раствор серноватистокислого натрия.

1. Серная кислота. Как разбавленная, так и концентрированная серная кислота разлагает тиосульфаты с выделением желтой серы.

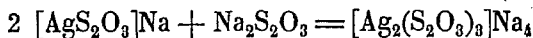
2. Азотнокислое серебро дает белый осадок, который быстро желтеет, затем бурет и, наконец, становится черным, по мере выделения сернистого серебра:



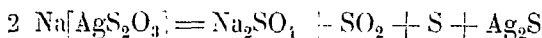
Серноватистокислое серебро растворяется в избытке осадителя. Сначала образуется труднорастворимое $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$:



которое в присутствии большего количества серноватистокислого натрия легко растворяется с образованием растворимой комплексной соли $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]\text{Na}_4$:



При кипячении этого раствора выделяется сернистое серебро:



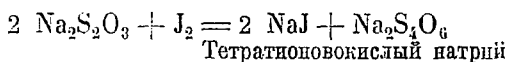
Подобно серебру отщепляются из серноватистокислых солей и многие другие металлы в виде сульфида, преимущественно металлы H₂S-группы. Таким путем соли свинца, закиси ртути и олова при нагревании легко превращаются в сульфиды ¹⁾.

3. Хлористый барий, употребленный в избытке, выделяет белый кристаллический осадок серноватистокислого бария ²⁾, трудно растворяющегося в холодной воде (480 ч. воды при 18° С растворяют 1 ч. BaS₂O₃) и легко в горячей.

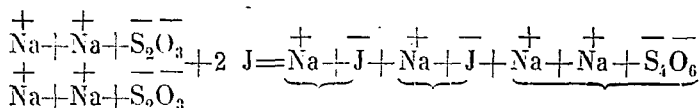
4. Хлористый стронций образует только в концентрированных растворах белый кристаллический осадок, легко растворимый в воде (3·7 ч. воды при 18° С растворяют 1 ч. SrS₂O₃).

5. Укуснониисный свинец осаждает белый серноватистокислый свинец, растворимый в избытке серноватистокислой щелочи. При кипячении образуется объемистый осадок, состоящий из сернистого и сернокислого свинца.

6. Раствор иода обесцвечивается растворами серноватистокислых солей, образуя тетраиновокислые соли:

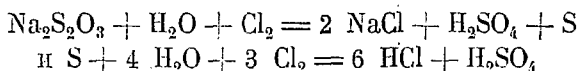


Электрохимически эту реакцию можно объяснить следующим образом:



Отрицательные анионы (S₂O₃) передают по одному отрицательному заряду неэлектрической подной молекуле, вследствие чего последняя переходит в ионы, между тем как каждые два S₂O₃ остатка соединяются, образуя S₄O₆-ионы.

Совершенно иное действие на тиосульфаты проявляют хлор и бром ³⁾, когда они в избытке. При пропускании хлора (или брома) в водный раствор серноватистокислой соли натрия происходит обильное выделение серы, исчезающее при дальнейшем действии хлора:



Подобно иоду, на тиосульфаты действуют и другие слабые окисляющие вещества; так, напр.:

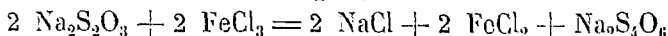
7. Хлорное железо образует в растворах серноватистокислой соли натрия сначала темно-фиолетовое окрашивание (вероятно, вследствие образования серноватистокислой соли окиси железа), которое, спустя

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Ch. XXVIII, стр. 223 (1902).

²⁾ Трение о стенки сосуда ускоряет образование осадка.

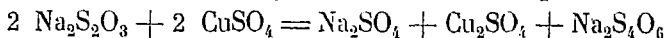
³⁾ См. стр. 240.

некоторое время, исчезает и раствор, содержащий теперь хлористое железо и тетрагидроокислый натрий, становится бесцветным:

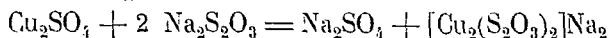


Аналогично с хлорным железом реагируют:

8. Соли окиси меди, восстанавливающиеся до бесцветных солей закиси меди с образованием тетрагидроокислого натрия:



Нестойкая серпокислая соль закиси меди тотчас действует на имеющийся избыток серноватистокислой соли, причем образуется медистонатриевая соль серноватистой кислоты:



Если к такому бесцветному раствору соли закиси меди прибавить едкого кали, то образуется иногда тотчас, но часто лишь спустя некоторое время, и быстро при нагревании желтый гидрат закиси меди, темнеющий при кипячении.

При кипячении подкисленного раствора выделяется черная полусернистая медь.

Этот бесцветный раствор соли закиси меди дает с железистосинеродистым калнем почти белый (большею частью бледно-красноватый) осадок железистосинеродистой соли закиси меди.

9. Водород в момент выделения (цинк и соляная кислота) выделяет сероводород.

10. Цинковые соли не дают осадка (отличие от сульфидов).

11. Сернокислый цинк и нитропруссидный натрий не дают красного окрашивания (отличие от сульфидов).

Открытие сернистой и серноватистой кислот в присутствии сернистого водорода.

Допустим, что все три кислоты находятся в растворе в виде щелочных солей. К умеренно концентрированному раствору прибавляют сернокислого цинка и отфильтровывают образующийся сернистый цинк. Фильтрат с прибавленным к нему раствором азотнокислого стронция оставляют на ночь, после чего отфильтровывают выделившийся сернистокислый стронций и промывают последний небольшим количеством холодной воды. Обработав на фильтре сернистокислый стронций разбавленной соляной кислотой, получают в растворе сернистую кислоту, которая узнается по обезвреживанию раствора пода. В фильтрате от сернистокислого стронция находится серноватистокислая соль, присутствие которой констатируется по выделившейся сере из подкисленного соляной кислотой и нагретого раствора.

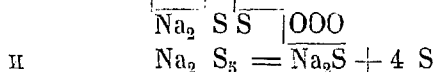
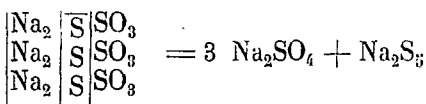
Растворимость в воде щелочно-земельных солей сернистой и серноватистой кислот по Autenrieth'y и Windaus'y 1):

	сернистокислый	серноватистокислый
кальций	1 : 800	1 : 2
стронций	1 : 30000	1 : 3·7
барий	1 : 46000	1 : 480

1) См. Zeitschr. für analyt. Chemie. 1898, стр. 295.

Реакции сухим путем.

При нагревании щелочных солей сероватистой кислоты без доступа воздуха образуются серпокислая соль и многосернистая щелочь, которая разлагается на сульфид и серу:



Если эту реакцию производить в маленькой пробирке (калильной трубке), то получается возгон серы (отличие от сульфитов); при прибавлении к остатку кислоты выделяется сероводород.

Группа V.

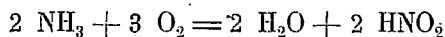
Азотнокислое серебро не образует осадка ни в кислом, ни в нейтральном растворе.

Хлористый барий также.

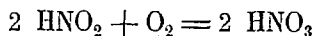
Азотная кислота HNO_3 .

Азотная кислота в небольших количествах встречается всюду в природе в виде своих солей; так, в виде аммонийной соли в атмосфере и пахотной земле, в виде кальциевой соли в старых каменных стенах; в больших количествах—в некоторых местностях, страдающих отсутствием дождей, как, напр., в Чили, в виде чилийской или натриевой селитры.

Азотная кислота представляет собою конечный продукт окисления аммиака, поэтому она находится всюду там, где имеет место образование аммиака, вследствие гниения азотсодержащих органических веществ. При содействии микроорганизмов (*Monas nitrificans*, по Винрадскому) аммиак превращается сначала в азотистую кислоту:



и путем дальнейшего окисления—в азотную кислоту:

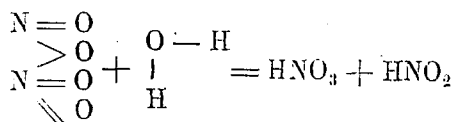


Свойства. Чистая азотная кислота представляет собою бесцветную жидкость с уд. в. 1.54 при 20°C. Она начинает кипеть при 86°C, разлагаясь и отщепляя ангидрид, тотчас распадающийся на NO_2 (бурые пары) и кислород. Вследствие непрерывного улетучивания N_2O_5 остающаяся кислота становится все более и более разбавленной, точка кипения все повышается до 120.5°C и затем остается постоянной; с этого момента начинает перегоняться 68%-ная кислота, уд. веса 1.414. При перегонке более разбавленной кислоты сначала испаряется вода, температура кипения непрерывно повышается до тех пор, пока не начнет

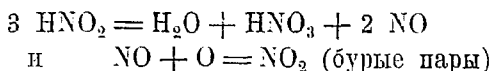
перегоняться при 120·5°С 68%-ная кислота, имеющая постоянную точку кипения—120·5°С.

Красная, дымящаяся азотная кислота получается путем пропускания NO₂ в бесцветную концентрированную кислоту. В наиболее концентрированном состоянии уд. вес ее 1·55.

При смешении с водой она окрашивается в зеленый цвет и выделяет пары окиси азота, окрашивающиеся на воздухе в бурый цвет. При этом находящийся в растворе NO₂ или правильнее N₂O₄, как смешанный ангидрид, превращается сначала в азотную и азотистую кислоты:



азотистая кислота вследствие теплоты, выделяемой при реакции, частью превращается с выделенным окисом азота в азотную кислоту:



Азотная кислота представляет собою сильное окисляющее вещество (см. стр. 3). Она одноосновна и по силе своей—следующая за галондородными кислотами ¹⁾. Она образует прочные растворимые в воде соли (нитраты); некоторые из них при действии больших количеств воды превращаются в основные соли (см. висмутовые и ртутные соли), нерастворимые в воде, но растворимые в азотной кислоте.

Реакции мокрым путем.

Так как азотная кислота не дает нерастворимых солей ²⁾, то она не может быть открываема какой-либо реакцией осаждения; все реакции ее основаны на ее окисляющем действии.

При этом необходимо, однако, соблюдение большой осторожности, потому что и другие окисляющие вещества могут дать подобные, а иногда даже те же самые реакции.

1. Разбавленная серная кислота не дает реакции (отличие от азотистой кислоты).

2 Концентрированная серная кислота выделяет из всех нитратов при нагревании желтоватые или бурые пары (NO₂) с характерным острым запахом.

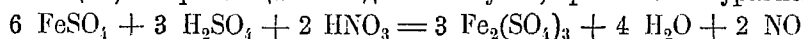
3. Азотнокислое серебро и хлористый барий осадка не дают.

¹⁾ См. стр. 11.

²⁾ Недавно *M. Bosch* (В. В. 38, 861) нашел, что приготовленное им синтетическим путем основание, дифенил-эндавило-дигидротриазол, C₂₀H₁₆N₄, образует чрезвычайно трудно-растворимый в воде нитрат C₂₀H₁₆N₄.NO₃H. Поэтому это основание, названное, в виду его свойств, для краткости нитроном, служит прекрасным реактивом не только для качественного, но и количественного определения азотной кислоты. Ион нитрата может быть качественно обнаружен нитроном при разбавлении 1:60000 (при обыкновенной температуре) и 1:80000 (при 0°). См. также *Z. f. anal. Ch.* 1906, стр. 62.

4. Соли закиси железа окисляются азотной кислотой с выделением окиси азота (NO). Последняя, если реакция совершается на холоду, соединяется с избытком соли закиси железа, образуя окрашенные в темно-бурый цвет, крайне непрочные соединения $FeX_2 \cdot NO$. При нагревании эти соединения распадаются на соль закиси железа и окись азота, которая улетучивается; бурая окраска при этом исчезает. В присутствии же малого количества соли закиси железа, другими словами, когда количество азотной кислоты превышает то, какое необходимо для превращения соли закиси железа в соль окиси, бурая окраска, появляясь, тотчас исчезает, потому что соль окиси железа не дает какого-либо соединения с окисью азота.

Реакция, совершающаяся в данном случае, протекает по уравнению:



и производится лучше всего следующим образом.

Испытуемое на азотную кислоту вещество растворяется в возможно малом количестве воды в пробирке, куда приливают насыщенный на холоду раствор сернокислой соли закиси железа ¹⁾, смешивают и, осторожно наклонив пробирку, по стенке ее приливают (под раствор) концентрированной серной кислоты так, чтобы жидкости не смешивались. В присутствии азотной кислоты в месте соприкосновения обеих жидкостей (серной кислоты и раствора железной соли) появляется белое окрашивание.

Азотистая кислота дает ту же самую реакцию с слабокислым раствором сернокислой соли закиси железа, но с тем различием, что эта реакция протекает и без добавления концентрированной серной кислоты.

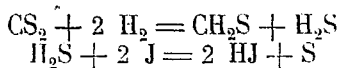
5. Раствор индиго при нагревании обесцвечивается азотной кислотой, как и многими другими окислителями.

6. Иодистый калий не окисляется разбавленной чистой азотной кислотой (отличие от азотистой кислоты).

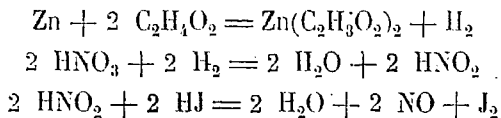
Но если к раствору какого-нибудь нитрата прибавить иодистого калия, несколько капель кислоты (лучше всего уксусной) и немного цинка, то азотная кислота быстро восстановится в азотистую, действующую уже разлагающим образом на иодистый водород; раствор, вследствие выделения иода, окрашивается в желтый цвет. При взбалтывании раствора с сероуглеродом последний окрашивается в краснофиолетовый цвет ²⁾ (констатируют присутствие иода также и синим окрашиванием крахмального раствора).

¹⁾ Раствор сернокислой соли закиси железа готовят путем кипячения железного купороса с водой. При этом большую часть осаждается основная сернокислая соль окиси железа, которую переводят в раствор несколькими каплями разбавленной серной кислоты и затем охлаждают.

²⁾ Когда открытие иода желают произвести посредством сернистого углерода, последний никоим образом не следует прибавлять к кислому раствору нитрата и иодистого калия, прежде чем цинк не прореагирует, так как, в противном случае, не произойдет выделения иода, потому что часть водорода в момент выделения будет затрачена на превращение сернистого углерода в тиоальдегид муравьиной кислоты и сероводород, последний же снова превращает могущий выделиться иод в иодистый водород:



Совершающийся при этом процесс может быть наглядно представлен следующими уравнениями:



7. Дифениламинная реакция. (Реакция Лунге). Реактив ¹⁾ готовится растворением 0,5 гр. дифениламина в смеси из 100 к. с. м. чистой, концентрированной серной кислоты и 20 к. с. м. воды.

Производство реакции. В пробирку вливают несколько кубических сантиметров раствора дифениламина и осторожно по стенке пробирки вливают испытуемый на азотную кислоту раствор так, чтобы жидкости не смешивались. В присутствии азотной кислоты появляется в месте соприкосновения обеих жидкостей по истечении нескольких минут синее окрашивание, напоминающее цвет васильков.

Эта в высшей степени чувствительная реакция, к сожалению, не может считаться специфической на азотную кислоту, так как она получается также в присутствии азотистой, хлорной и селеновой кислот, солей окиси железа и многих других окисляющих веществ.

В отсутствие селеновой кислоты и солей окиси железа эта реакция применима для открытия кислот азота в серной кислоте. В этом случае в пробирку вливают сначала исследуемую концентрированную серную кислоту и затем осторожно по стенке пробирки более легкий по удельному весу раствор дифениламина. 1 к. с. м. кислоты, в литре которой содержится $\frac{1}{20}$ мгр. азота, дает еще весьма заметную реакцию.

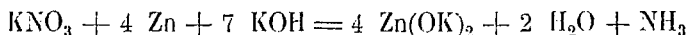
8. Бруциновая реакция. Этот реактив ²⁾ готовится путем растворения 0,2 гр. бруцина в 100 к. с. м. концентрированной, чистой серной кислоты.

Производство опыта. К раствору, исследуемому на азотную кислоту, приливают тройное по объему количество концентрированной серной кислоты и 1 к. с. м. раствора бруцина и смешивают; при этом появляется красное окрашивание, быстро переходящее в оранжевое, затем медленнее в лимонно-или золотисто-желтое и, наконец, в зелено-желтое окрашивание.

Азотистая кислота этой реакции не дает при том условии, если она находится в виде нитрозы, т. е. растворенной в концентрированной серной кислоте. Водные растворы азотисто-кислых солей дают всегда при подкислении серной кислотой азотную кислоту (см. стр. 258) в небольших количествах, а поэтому и реагируют с бруцином.

9. Цинк в щелочном растворе восстанавливает нитраты в аммиак.

При кипячении раствора азотнокислой соли с цинковой пылью и какой-либо щелочью происходит обильное выделение аммиака:



¹⁾ *Lunge*. Zeitschrift für angew. Chemie 1894, 12.

²⁾ *Ibid.*

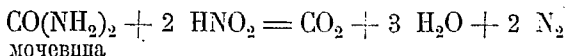
Значительно быстрее реагирует сплав Дебарда в присутствии одной лишь капли едкого натра.

Эта реакция особенно удобна для открытия азотной кислоты в присутствии хлорноватой (см. стр. 309).

Открытие азотной кислоты в присутствии азотистой кислоты.

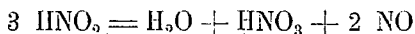
Кроме метода Лунге-Львова, мы не имеем другой какой-либо надежной реакции, чтобы с помощью ее открывать в водном растворе небольшие следы азотной кислоты в присутствии больших количеств азотистой. Было предложено множество методов, основанных на разложении азотистой кислоты, однако, все они лишь приблизительно приводят к цели, потому что до разложения азотистой кислоты последняя выделяется в свободном виде какой-либо кислотой, причем всегда незначительная часть ее переходит в азотную кислоту, которая может быть затем открыта, хотя бы в первоначальном растворе ее и не было.

Большие количества азотной кислоты в присутствии азотистой кислоты лучше всего определять по способу Пичини¹⁾, для чего к концентрированному раствору солей обеих кислот приливают концентрированный раствор мочевины, смешивают и посредством пипетки осторожно по стенкам пробирки льют (под раствор) разбавленную серную кислоту. При этом происходит энергичное выделение азота, прекращающееся через несколько минут:



По окончании выделения газа азотную кислоту открывают посредством дифениламиновой реакции.

Примечание. При разложении азотистой кислоты мочевиной реакция протекает не настолько быстро, чтобы следы азотной кислоты не успели образоваться согласно следующему уравнению:



Вместе с выделяющимся азотом²⁾ можно всегда по запаху констатировать присутствие паров азотистой кислоты и часто открывать последнюю посредством иодно-крахмальной бумаги, а в растворе обнаруживать присутствие образовавшейся азотной кислоты посредством дифениламиновой реакции Лунге. Азотистая кислота разлагается также при кипячении в течение многих часов раствора азотистокислой щелочи с нейтральным раствором нашатыря; но при этом всегда образуются такие количества азотной кислоты, которые могут быть открыты³⁾.

Таким образом, при появлении очень интенсивной реакции с дифениламином после разложения азотистой кислоты мочевиной, можно заключить о присутствии азотной кислоты; но слабая реакция

¹⁾ Zeitschrift für anal. Chemie XIX, 354.

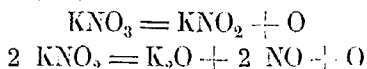
²⁾ Эта реакция происходит даже при 0° С в струе углекислого газа.

³⁾ При выпаривании с углекислым аммонием реакция разложения едва происходит.

не дает еще права заключать, что азотная кислота имеется в данном растворе, ибо при разложении азотистой кислоты всегда образуется азотная кислота.

Реакции сухим путем.

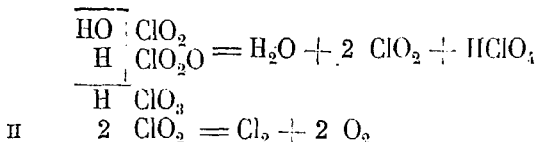
При прокаливании азотнокислых щелочей последние теряют кислород и переходят в нитриты (соли азотистой кислоты), которые при более сильном накаливании превращаются в окись:



Все нитраты вспыхивают при нагревании на угле. Под вспышкой не разумеют нечто вроде взрыва или разбрасывания вещества вследствие его растрескивания, но только быстрое сгорание угля, обусловленное выделяющимся кислородом.

Хлорноватая кислота HClO_3

Свободная хлорноватая кислота крайне неустойчива и уже при 40°C распадается, теряя хлор и кислород и образуя хлорную кислоту:



Соли одноосновной хлорноватой кислоты, называемые хлоратами, довольно прочные соединения, легко растворяющиеся в воде. Они получают путем пропуска хлора в горячие, не очень концентрированные растворы едких щелочей¹⁾.

Реакции мокрым путем.

1. Разбавленная серная кислота выделяет из хлоратов свободную хлорноватую кислоту, которая, как уже выше указано, постепенно превращается в хлорную кислоту с отщеплением хлора и кислорода. Раствор ее обладает поэтому белящими свойствами²⁾, особенно при нагревании. Нейтральные соли не белят (отличие от гипохлоритов).

2. Концентрированная серная кислота выделяет из всех хлоратов двуокись хлора, газ желто-зеленого цвета, весьма сильно взрывающийся при незначительном нагревании:



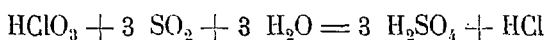
3. Азотнокислое серебро и хлористый барий не дают осадка.

4. Водород в момент выделения восстанавливает хлораты в кислот, щелочном и нейтральном растворах в хлориды.

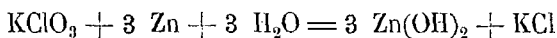
¹⁾ F. Winteler. Zeitschrift f. anorg. Ch. 33. (1902), стр. 188.

²⁾ Раствор окрашивает подный крахмал в синий цвет, причем тем быстрее, чем больше имеется серной и хлорноватой кислот. При очень большом разбавлении реакция долго не появляется.

Восстановление в кислом растворе производится при посредстве цинка и разбавленной серной кислоты или при посредстве сернистой кислоты:

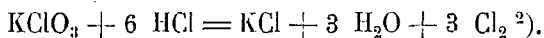


В щелочном или нейтральном растворе ¹⁾ восстановление производится путем кипячения с цинковой пылью или, что значительно лучше, с сплавом Декарда (см. стр. 6):

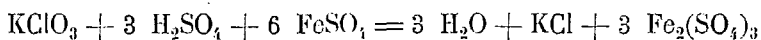


Отфильтровав от цинковой пыли (или от меди при пользовании Декардовым сплавом), подкислив азотной кислотой и прибавив азотно-кислого серебра, получают характерный творожистый осадок хлористого серебра.

5. Концентрированная соляная кислота разлагает все хлорноватокислые соли с выделением хлора:



6. Соли закиси железа. При кипячении хлоратов с солями закиси железа в присутствии разбавленной кислоты происходит быстро полное восстановление в хлориды:



(отличие от хлорной кислоты).

7. Дефениламин реагирует так же, как и с азотной кислотой.

Открытие хлористоводородной, азотной и хлорноватой кислот при совместном их присутствии.

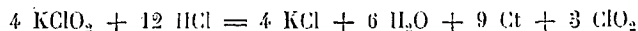
I. Сначала констатируют присутствие хлористоводородной кислоты посредством осаждения небольшой части испытуемого раствора азотно-кислым серебром. Появление осадка хлористого серебра обнаруживает хлористоводородную кислоту. К остальной части раствора прибавляют сернокислого серебра до тех пор, пока не прекратится дальнейшее образование хлористого серебра, и затем фильтруют.

Фильтрат кипятят с небольшим количеством едкого кали для удаления могущего быть в растворе аммиака, после чего кипятят небольшим количеством сплава Декарда; азотная кислота узнается при этом по выделяющемуся аммиаку. Отфильтровывают от меди и т. д., фильтрат подкисляют азотной кислотой и прибавляют азотно-кислого серебра. Осадок хлористого серебра указывает на присутствие хлорноватой кислоты.

II. Часть раствора испытывают избытком азотнокислого серебра на хлористоводородную кислоту, фильтруют и прибавляют к филь-

¹⁾ В нейтральном растворе восстановление совершается очень медленно.

²⁾ Это уравнение не совсем верно, так как к хлору всегда примешивается двуокись хлора; в действительности этот процесс разложения выражается следующим уравнением:



трату немного разбавленной сернистой кислоты, причем образуется снова хлористое серебро, если только в исследуемом растворе была хлорноватая кислота.

Вторую часть раствора исследуют на азотную кислоту, как уже выше указано, посредством сплава Декарда.

Реакции сухим путем.

Все хлорноватокислые соли при прокаливании превращаются в хлориды, выделяя кислород. При накаливании на угле происходит вспышка.

Хлорная кислота HClO_4 .

Свободная хлорная кислота получается при перегонке хлорнокислого калия с концентрированной серной кислотой. Таким путем получается кристаллический гидрат $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, при нагревании которого до 110°C дестиллируется безводная, жидкая, на воздухе сильно дымящаяся кислота, между тем как в перегонной колбе остается при 203°C кипящий маслообразный гидрат $\text{HClO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Концентрированная хлорная кислота чрезвычайно опасна; она часто сама по себе разлагается со взрывом. Водный раствор ее можно сохранять без опасений.

Соли одноосновной хлорной кислоты, называемые также перхлоратами, чрезвычайно постоянны.

Калневая соль получается из хлорноватокислой соли. При плавлении последней вначале происходит энергичное выделение кислорода, скоро, однако, замедляющееся; сплав становится тягучим и состоит из хлористого и хлорнокислого калия $2 \text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{KClO}_4 + \text{O}_2$, который, благодаря своей малой растворимости, может быть легко отделен от легко растворимого хлористого калия путем перекристаллизовывания.

Растворимость. Все хлорнокислые соли растворяются в воде.

Реакции мокрым путем.

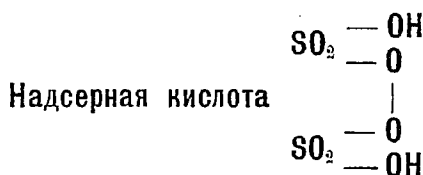
Хлорная кислота не изменяется при действии на нее концентрированной серной кислоты и не восстанавливается в хлорид цинковой пылью, сплавом Декарда, сернистой кислотой и кислыми растворами солей закиси железа. (Отличие от хлорноватой кислоты.)

Калиевые соли осаждают белую кристаллическую соль KClO_4 (см. стр. 42).

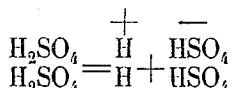
Азотнокислое серебро и хлористый барий не дают осадка.

Реакции сухим путем.

При нагревании на угле хлорнокислые соли вспыхивают, при плавлении они выделяют кислород и оставляют хлорид, водный раствор которого дает реакцию хлористоводородной кислоты.



Надсерная кислота в чистом виде неизвестна, но известен ее раствор в серной кислоте. Она впервые была получена М. Marshall'ем ¹⁾ путем электролиза умеренно разбавленной серной кислоты при сильном охлаждении. Во время этого процесса серная кислота разлагается согласно уравнению:



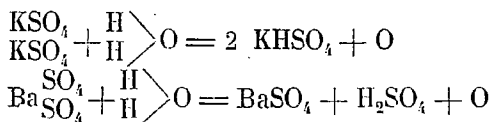
на водородные и HSO₄-ионы; но два последних иона вступают в соединение у анода, образуя надсерную кислоту. Совершенно аналогично получается надсернокислый аммоний, исходный препарат для получения других солей надсерной кислоты.

Важнейшими солями являются аммониевая, калиевая и бариевая соли. (NH₄)₂S₂O₈ кристаллизуется в моносимметрической системе и легко растворяется в воде; K₂S₂O₈ — трудно растворима в холодной, более растворима в горячей воде; при быстром охлаждении раствора она выкристаллизовывается в виде столбиков; BaS₂O₈ + 4 H₂O получается путем растрепания надсернокислого аммония с гидратом окиси бария эта соль довольно легко растворяется в воде.

Реакции.

Следует употреблять раствор надсернокислого аммония.

1. Вода. Все надсернокислые соли распадаются в водном растворе на сернокислую соль, свободную серную кислоту и кислород. Это распадение совершается медленно на холоду, быстро — при нагревании:



Значительная часть кислорода выделяется в виде озона, легко распознаваемого по запаху и по синему окрашиванию иодно-крахмальной бумаги. Разбавленный раствор надсернокислого аммония медленно разлагается приблизительно при 20°C без выделения кислорода, так как последний идет на окисление части азота в азотную кислоту:



2. Разбавленная серная кислота действует так же, как и вода.

3. Концентрированная серная кислота. Если растворить твердую надсернокислую соль в концентрированной серной кислоте при 0°, то получается жидкость с сильно-окисляющими свойствами. Такую смесь

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 59, стр. 771.

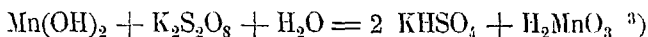
называют кислотой Каро ¹⁾. Более подробные сведения об этой кислоте имеются в интересной работе А. Байера В. В. XXXIV (1901), стр. 853.

4. Азотнокислое серебро дает черную перекись серебра:



Но если к концентрированному раствору надсерникоксигенового аммония прибавить аммиака и очень мало серебряной соли, то происходит сильное выделение азота, причем жидкость нагревается до кипения. Сначала образуется перекись серебра, которая окисляет аммиак в воду, освобождая азот (явление катализа ²⁾).

5. Соли марганца, кобальта, никкеля и свинца в присутствии щелочей окисляются в перекиси черного цвета:



По этой последней реакции надсерная кислота аналогична перекиси водорода, от которой, однако, она существенно отличается тем, что не обесцвечивает раствора марганцовокислого калия, не образует желтого окрашивания с сернокислым титаном и не дает с хромовой кислотой перекиси хрома (см. стр. 44). Надсерная кислота легко окисляет соли закиси железа в соли окиси, а также соли закиси церия в окрашенные в желтый цвет соли окиси, которые избытком надсерникоксигеновой соли в присутствии серной кислоты уже более не обесцвечиваются (отличие от перекиси водорода).

6. Хлористый барий не дает тотчас осадка в свежеприготовленных холодных растворах, но лишь спустя некоторое время. При кипячении тотчас выделяется нерастворимый сернокислый барий.

Группа VI.

Азотнокислое серебро не дает осадка.

Хлористый барий дает белые в кислотах почти нерастворимые осадки.

Серная кислота SO_4H_2 .

Серная кислота в чистом виде представляет собою бесцветную маслообразную жидкость уд. веса 1·8384, отвердевающую при низкой температуре. При перегонке эта кислота частью разлагается, причем выделяются тяжелые белые пары SO_3 и при 338° перегоняется 98⁰/₁₀₀-ная кислота. Уд. вес обыкновенной продажной серной кислоты 1·83—1·84 с содержанием 93—96⁰/₁₀₀ H_2SO_4 . Она часто содержит примеси: в виде сернокислого свинца, селеновой кислоты, платины, палладия, мышьяковистой кислоты, кислородных соединений азота и небольших количеств органических веществ, часто обуславливающих ее бурный цвет.

Концентрированная серная кислота очень гигроскопична, и ею поэтому пользуются для просушки газов и т. п.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1898, стр. 845.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. XXXVII (1901), стр. 255.

³⁾ См. также стр. 115, § 8.

Ангидрид серной кислоты (SO_3) растворяется в концентрированной серной кислоте, образуя пирсерную кислоту ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), которая при обыкновенной температуре тверда, при 35° плавится, а при более высокой температуре отщепляет SO_3 ; она сильно дымится, и поэтому ее называют также дымящейся серной кислотой.

Серная кислота двухосновна и дает нейтральные и кислые соли.

Растворимость сернокислых солей (сульфатов). Большинство сульфатов растворяется в воде; трудно растворима сернокальциевая соль, весьма трудно сернокислые стронций и свинец и почти нерастворим сернокислый барий. Кроме того, нерастворимы в воде различные основные соли (Hg , Bi , Cr), большую часть легко растворяющиеся, однако, при прибавлении кислоты.

Реакции мокрым путем.

1. **Серная кислота**, само собою разумеется, не реагирует.

2. **Азотнокислое серебро** не действует на разбавленный раствор, но из концентрированного раствора выделяет белый кристаллический осадок сернокислого серебра (100 частей воды растворяют при 18° 0.58 частей соли).

3. **Хлористый барий** осаждает из разбавленных растворов белый в кислотах нерастворимый сульфат бария.

4. **Уксуснокислый свинец** осаждает сернокислый свинец белого цвета, растворимый в концентрированном едком кали, концентрированной серной кислоте, уксуснокислом и виннокислом аммонии (см. стр. 149), а также в серноватистоукислом натрие.

Чтобы открыть в нерастворимых сульфатах SO_4 -ион, их обрабатывают содой, причем образуются нерастворимый карбонат и растворимый сернокислый натрий.

Сернокислый свинец (а также сернокислые кальций и стронций) легко разлагается при кипячении с раствором соды, сернокислый барий при тех же условиях не вполне разлагается, напротив—легко при сплавлении с четверным количеством соды (см. стр. 62).

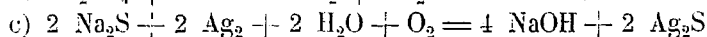
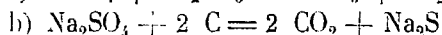
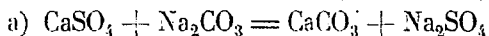
Водородом в момент выделения (цинк и кислота) сульфаты не восстанавливаются.

Реакции сухим путем.

Нейтральные соли щелочных металлов трудно плавятся и не разлагаются при плавлении, кислые сернокислые соли щелочей очень легко плавятся с потерей воды и SO_3 (см. стр. 72).

Сульфаты щелочных земель и свинца не разлагаются при прокаливании. Остальные сульфаты более или менее сильно разлагаются.

Все сульфаты при прокаливании с содой на угле дают сернистый натрий, который на серебряной чистой пластинке при смазывании водой оставляет черное пятно сернистого серебра, напр.,

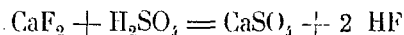


Эту реакцию называют реакцией на серную печень.

Фтористоводородная (плавиковая) кислота HF.

Фтористоводородная кислота в природе встречается только в виде фтористых соединений, важнейшее из которых плавиковый шпат (CaF_2), правильной системы, с совершенной спайностью по плоскостям октаэдра. Далее, фтор находится в встречающемся в Гренландии минерале криолите ($[\text{AlF}_6]\text{Na}_3$) и во многих силикатах, как, напр., в топазе, турмалине, лепидолите, апофиллите, апатите и некоторых других.

Получение. Фтористоводородную кислоту получают путем разложения плавикового шпата концентрированной серой кислотой в платиновых или свинцовых ретортах:

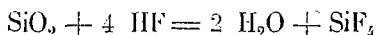


Свойства. Фтористый водород при температурах выше 20°C представляет собою бесцветный газ, который путем охлаждения легко сгущается в дымящуюся на воздухе, легко подвижную жидкость, кипящую при 19.4°C . Пары фтористого водорода обладают резким запахом и чрезвычайно ядовиты. Попадая на тело, плавиковая кислота вызывает весьма болезненные раны. Фтористый водород легко растворяется в воде. При нагревании наиболее концентрированного водного раствора фтористоводородной кислоты выделяется сначала фтористоводородный газ, а затем дистиллируется приблизительно 36%-ная кислота.

Фтористоводородная кислота отличается от всех кислот своей способностью растворять кремневую кислоту. Таким свойством ее пользуются в технике для вытравливания стекла, в аналитической химии — для открытия фтора и кремневой кислоты, а также для перевода силикатов в растворимое состояние.

Вследствие того, что плавиковая кислота действует на стекло, ее необходимо сохранять в платиновых, восковых или каучуковых бутылках и готовить в платиновых или свинцовых сосудах.

Растворение кремневой кислоты в плавиковой происходит согласно уравнению:



и скорость реакции весьма варьирует, смотря по состоянию кремневой кислоты.

Так, Mackintosh ¹⁾ при действии 9%-ной плавиковой кислоты в избытке на кварцевый и опаловый порошок нашел, что кварц потерял через час 1.56%, а опал 77.28% своего первоначального веса.

Если осажденную и прокаленную кремневую кислоту облить крепкой плавиковой кислотой, то она почти моментально растворится, причем растворение сопровождается шипением и сильным нагреванием, порошок же кварца переходит в раствор лишь постепенно.

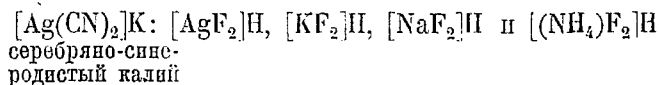
Большинство силикатов в отношении их растворимости в плавиковой кислоте занимает промежуточное место между осажденной кремневой кислотой и кварцем; однако, существует целый ряд силикатов,

¹⁾ J. B. Mackintosh. Chem. News 54, стр. 102.

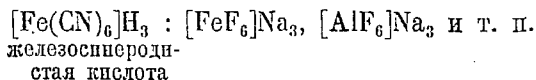
которые еще труднее, чем кварц, а некоторые даже лишь только частью могут быть переведены плавиковой, кислотой в растворимое состояние.

Фтористоводородная кислота—слабая одноосновная кислота. Она окрашивает лакмусовую бумагу в красный, а фернамбуковую—в желтый цвет, подобно всем слабым кислотам, как угольная, уксусная и т. п. Раствор фтористых щелочей показывает сильно-щелочную реакцию.

Характерной для фтористоводородной (плавиковой) кислоты является ее способность соединяться с фтористыми металлами в прочные комплексные металлофтористоводородные кислоты, подобные соединениям цианистоводородной кислоты. Так, напр., известны соединения, соответствующие серебряно-синеродистому калию:



и соответствующие железосинеродистой кислоте:



Однако, от комплексных цианистых соединений, свободные кислоты которых или совсем не существуют или в высшей степени непостоянны, соответственные фтористые соединения отличаются большим или меньшим постоянством своих кислот. Серебрянофтористоводородная кислота $[\text{AgF}_2]\text{H}$ разлагается лишь при слабом нагревании на фтористое серебро и фтористый водород, а соответственные соединения щелочных металлов только при накаливании; поэтому они представляют прекрасное средство для превращения трудно разлагаемых силикатов, цирконовых и титановых минералов в растворимое состояние, что фтористым водородом не вполне достигается.

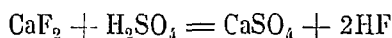
Растворимость. Фтористоводородные соли щелочных металлов, серебра, алюминия, олова и ртути растворяются в воде. Нерастворимы или, по крайней мере, очень мало растворимы фтористоводородные соли щелочных земель, свинца, меди и цинка.

Реакции мокрым путем.

Для реакций 1, 2 и 3 следует употреблять фтористый кальций в порошок, а для реакций 4, 5, 6 и 7—раствор фтористого натрия.

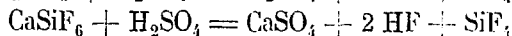
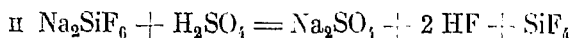
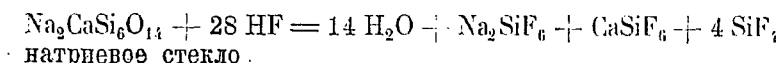
1. Разбавленная серная кислота действует в незначительной степени.

2. Концентрированная серная кислота легко реагирует при нагревании, выделяя вторичный водород:

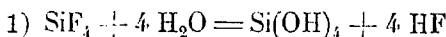


При производстве этой реакции в пробирке фтористый водород действует на стекло, образуя летучий фтористый кремний и кремне-

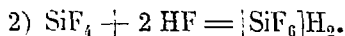
фтористоводородные соли, которые, однако, концентрированной серной кислотой разлагаются, образуя сульфат, фтористый водород и фтористый кремний:



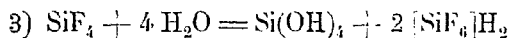
Образующийся при этих реакциях фтористый кремний представляет собою бесцветный с резким запахом газ, который водой расщепляется на кремневую кислоту (студень) и фтористоводородную кислоту:



Но фтористый кремний соединяется легко с фтористым водородом, образуя кремнефтористоводородную кислоту:

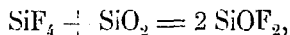


Это последнее соединение водой уже не разлагается. Таким образом, при действии SiF_4 на воду процессы, представленные последними двумя уравнениями, протекают одновременно, и потому всю реакцию можно выразить следующим уравнением:



Итак, если нагреть фтористое соединение в пробирке с концентрированной серной кислотой и подвергнуть воду действию выделяющихся при этом паров, вставляя для этого стеклянную палочку, смоченную водой, в пробирку, то вода на палочке помутнеет.

Примечание. Хотя реакция на четырехфтористый кремний при применении больших количеств фтористых соединений всегда удается, тем не менее некоторые фтор-содержащие минералы как, напр., топаз, турмалин и т. п. этой реакции не дают. Но она может не получиться также и при чистом фтористом соединении, а именно, когда это последнее в небольшом количестве смешано с большим избытком той модификации кремневой кислоты, на которую легко действует фтористый водород. На это обстоятельство впервые обратил внимание К. Daniel ¹⁾. Он объясняет непоявление указанной реакции образованием весьма устойчивой по отношению к серной кислоте фторокиси, формула которой, вероятно, SiOF_2 . Выделяющийся четырехфтористый кремний соединяется с избытком присутствующей аморфной кремневой кислоты в фторокись:



но не соединяется с порошком кварца или силикатной кремневой кислотой (стеклом). Если же соединяется с последними, то чрезвычайно медленно.

Если реакцию на четырехфтористый кремний производить в платиновой посуде, то она даст положительный результат, когда фтористое соединение будет находиться в относительно большом количестве

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), стр. 229.

на-ряду с малыми количествами аморфной или силикатной кремневой кислоты (большие количества кварца не препятствуют реакции), на-против, результат будет отрицательным, если на-ряду с фтористым соединением не будет, вообще, кремневой кислоты или, что крайне удивительно, если на-ряду с фтористым соединением будет находиться лишь один кварц. Этот последний факт объясняется тем, что кварц туго поддается действию плавиковой кислоты.

По Daniel'ю реакцию на фтор лучше всего производить следующим образом:

Вещество, исследуемое на присутствие фтора, смешивают приблизительно с тройным количеством (по объему) прокаленного порошка кварца и размешивают в пробирке с концентрированной серной кислотой в жидкую кашу. Затем пробирку закрывают пробкой, снабженной одним отверстием и боковой вырезкой. Через отверстие пробки проходит внизу утолщенная, покрытая черным асфальтовым лаком стеклянная палочка, на нижнем конце которой висит капля воды. Палочку настолько вдвигают в пробирку, чтобы расстояние нижнего конца ее от реагирующей массы равнялось приблизительно полуторному диаметру пробирки. Если теперь слабо нагревать над небольшим пламенем, то на водяной капле почти моментально образуется венчик из $\text{Si}(\text{OH}_4)$, который резко выделяется на черном фоне асфальтового лака. В трубках с диаметром в 1 см. могут быть открыты количества фтора, отвечающие 1 мгр. фтористого кальция, в трубках же, диаметр которых 0.5 см.—количество фтора, отвечающие 0.1 мгр. фтористого кальция. При употреблении очень узких трубок серную кислоту вводят посредством к пилляра, чтобы избежать смачивания стенок трубки.

Если вещество, на-ряду с фтористым соединением, содержит много аморфной кремневой кислоты или же трудно разлагаемую серной кислотой фторокись (топаз), то реакция, как выше сказано, не удастся.

В таких случаях применяют реакцию вытравления стекла.

3. Реакция вытравления стекла. Испытуемое на фтор вещество обливают концентрированной серной кислотой в платиновом тигле; последний покрывают часовым стеклом, выпуклая часть которого снабжена тонким восковым покровом: на воске делают надпись или черты, проходящие до самого стекла. При слабом нагревании тигля надпись вытравляется на стекле. Чтобы воск при этом не расплавился, на часовое стекло предварительно наливают воды.

Для открытия следов фтора тигель со стеклышком оставляют на 12 часов при обыкновенной температуре и лишь затем нагревают в течение нескольких минут. В присутствии 0.0003 гр. фтористого кальция вытравление еще удастся, если только тигель для опыта выбран надлежащей величины.

При содержании в фтористом соединении кремневой кислоты, как это имеет место в топазе, турмалине и других минералах, реакция вытравления дает от итательный результат, потому что фтор, если он, вообще, выделяется, улетучивается в виде фтористого кремния, не разъедающего стекла.

Для открытия небольших количеств фтора в силикатах фтор сначала выделяют в виде фтористого кальция и с последним производят реакцию вытравления.

Для выделения фтора в виде фтористого кальция поступают следующим образом:

Силикат, растертый в тонкий порошок, смешивают с 6 частями соды, смесь сплавляют в платиновом тигле и по охлаждении выщелачивают сплав водой, причем получают раствор, содержащий весь фтор в виде фтористого натрия, а кремневую кислоту в виде кремнекислота натрия. Для отделения кремневой кислоты раствор, почти нейтрализованный соляной кислотой, слабо нагревают с большим количеством углекислого аммония, после чего дают 12 часов постоять. Отфильтровав кремневую кислоту, к раствору, выпаренному до небольшого объема, прибавляют немного фенолфталеина, окрашивающего жидкость в красный цвет. Приливают затем осторожно соляной кислоты при постоянном помешивании до обесцвечивания, раствор нагревают до кипения, причем красная окраска появляется снова. После охлаждения раствор опять осторожно обесцвечивают соляной кислотой и повторяют эту операцию до тех пор, пока после кипячения будет оставаться лишь слабая розовая окраска.

Достигнув этого, прибавляют хлористого кальция и кипятят. Образующийся осадок, состоящий из углекислого и фтористого кальция, отфильтровывается, промывается, сушится, прокаливается в платиновом тигле, затем обрабатывается разбавленной уксусной кислотой и выпаривается досуха. Прилив к остатку воды и отфильтровав нерастворяющийся фтористый кальций, сушат его и затем сжигают вместе с фильтром и с полученным остатком производят реакцию вытравления.

4. Азотнокислое серебро не выделяет осадка из растворов растворимых фтористых металлов.

5. Хлористый барий даёт в нейтральных растворах фтористых щелочей, а также в свободной плавиковой кислоте, густой объемистый осадок фтористого бария, растворяющегося в больших количествах минеральной кислоты. При пересыщении кислого раствора аммиаком фтористый барий не выделяется даже при кипячении, так как он, подобно фтористому кальцию, растворяется в большом количестве аммонийной соли.

6. Хлористый кальций выделяет белый слизистый осадок, трудно растворимый в соляной и азотной кислотах, почти нерастворимый в уксусной кислоте. Вследствие того, что осажденный фтористый кальций имеет слизистую консистенцию, его чрезвычайно трудно фильтровать; его поэтому осаждают всегда в присутствии углекислого кальция и таким образом получают легко отфильтровывающуюся смесь, которая после прокаливания и обработки уксусной кислотой даёт в воде растворимый уксуснокислый кальций и фтористый кальций; последний вследствие прокаливания становится плотнее и легко отфильтровывается.

7. Хлорное железо образует с концентрированными растворами фтористых щелочей белые кристаллические осадки состава (FeF_6X_2) . Эти соли, аналогичные криолиту $(\text{AlF}_6\text{Na}_3)$, трудно растворимы в воде. Концентрированный водный раствор их не даёт реакции на железо с роданистым калием (стр. 95), но даёт ее по прибавлении минеральной кислоты. Эти комплексные фтористые соединения разлагаются аммиаком, но не вполне, выделяя основные фтористые металлы.

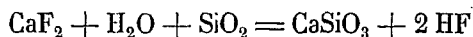
Переведение в раствор нерастворимых фтористых металлов.

а) Фтористый кальций при сплавлении с содой не вполне переводится в раствор. Водная вытяжка сплава хотя и содержит значительные количества фтора, но никогда все количество его. При смешении же фтористого соединения с кремневой кислотой¹⁾ или каким-либо силикатом происходит полное разложение его. Выщелачивая сплав водою, мы получаем в растворе фтористый и кремнекислый натрий, кальций же в виде карбоната остается нерастворенным и его можно легко раст орить, обработав соляной кислотой.

д) Все фтористые металлы путем выпаривания с концентрированной серной кислотой легко превращаются в сернокислые соли, которые для открытия оснований подвергаются дальнейшему исследованию, как это указано в главе о серной кислоте.

Реакции сухим путем.

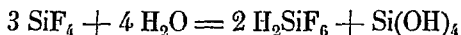
Большинство фтористых соединений остается без изменения при нагревании, но при нагревании на влажном воздухе в присутствии кремневой кислоты происходит более или менее полное выделение фтористого водорода:



Кислые соли фтористоводородной кислоты выделяют легко при нагревании фтористый водород, отчего пробирки, в которых производится нагревание, сильно разъедаются.

Кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 .

Как мы уже знаем (см. стр. 316), эта кислота образуется при действии фтористого кремния на воду:



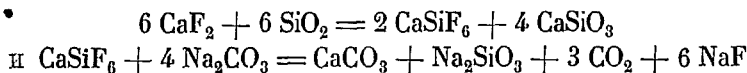
Отфильтровав кремневую кислоту, получают жидкость, имеющую сильно-кислую реакцию и содержащую кремнефтористоводородную кислоту. При выпаривании эта кислота разлагается на фтористый кремний и плавиковую кислоту:



Поэтому кремнефтористоводородная кислота известна только в водном растворе, между тем как ее соли представляют собою довольно прочные соединения.

Растворимость. Большинство кремнефтористых солей растворяется в воде; исключение составляют калиевая и бариевая соли, весьма трудно растворимые в воде и совсем нерастворимые в 50%-ном спиртоле.

¹⁾ Кремневой кислотой фтористый кальций превращается в кремнефтористоводородный и кремнекислый кальций, которые разлагаются вполне содой:

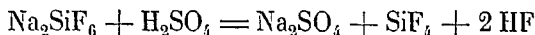


Реакции мокрым путем.

Для этих реакций следует употреблять раствор кремнефтористого натрия (Na_2SiF_6).

1. Разбавленная серная кислота мало действует.

2. Концентрированная серная кислота легко разлагает все кремнефтористые металлы с выделением фтористого кремния и фтористого водорода:



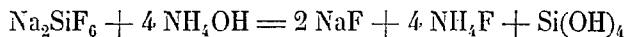
Выделяющийся при этой реакции, производимой в платиновом тигле, газ разъедает стекло и вызывает помутнение воды.

3. Азотнокислое серебро не дает осадка.

4. Хлористый барий выделяет кристаллический осадок (1 часть соли растворяется при 17°C в 3731 части воды).

5. Хлористый калий выделяет из не очень разбавленных растворов студенистый осадок кремнефтористого калия, трудно растворимого в воде (1 часть соли растворяется при 17.5°C в 833 частях воды); эта соль еще значительно труднее растворяется в избытке хлористого калия; в хлористом аммонии она легко растворима, а в 50%-ном спирите почти нерастворима.

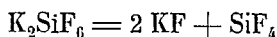
6. Аммиак разлагает все растворимые кремнефтористые соли с выделением осадка кремневой кислоты:



7. Едкие кали и натр реагируют подобно аммиаку, но при этом в раствор переходит также и кремневая кислота в виде кремнекислой щелочи.

Реакции сухим путем.

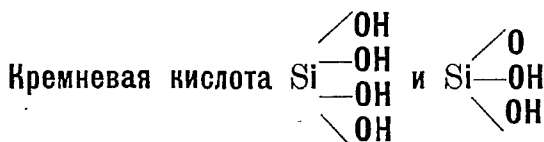
Все кремнефтористые металлы при нагревании разлагаются на фтористые металлы и кремний:



Выделяющийся газ вызывает помутнение воды, а остаток дает все реакции фтористоводородной кислоты.

Группа VII.

Огнепостоянные кислоты, образующие с щелочами растворимые соли.

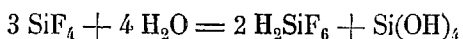


Местонахождение. Только что приведенные кислоты, соли которых существуют и обладают большим постоянством, столь же мало известны, как и угольная или сернистая кислоты. Правда, в природе

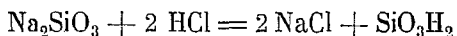
встречаются гидраты кремневых кислот в аморфном состоянии с различным содержанием воды: бесцветная разновидность опала с 36⁰/₀ воды, благородный опал с 3—13⁰/₀ и гилит с 3⁰/₀, но ни одно из этих веществ не представляет соединения с постоянным составом.

Ангидрид (SiO₂) кристаллизуется в формах гексагональной системы (комбинация призм с ромбоэдрами) в виде кварца (горного хрусталя), отличительная особенность которого—горизонтальные штрихи на плоскостях призм (плоскости со R); далее, в виде тридимита, ромбической системы, кристаллизующегося вследствие двойникового образования, псевдо-гексагонально. Смесь аморфной кремневой кислоты с кристаллическим ангидридом часто встречается в виде кремня, агата, халцедона, яшмы и т. п. Чаще всего кремневая кислота встречается в виде бесчисленных солей ее (силикатов).

Получение и свойства. Кремневая кислота может быть легко получена в очень чистом виде путем гидролиза фтористого кремния:



или путем разложения кремнекислых щелочей (растворимых стекол) кислотами:



Кремневая кислота, полученная по такому способу, представляет собою студенистую массу, в весьма значительной степени растворяющуюся в воде и кислотах, особенно же легко даже в очень разбавленных растворах едких и углекислых щелочей. Таким образом, свежее-осажденная кремневая кислота легко и вполне растворяется путем кратковременного нагревания ее на водяной бане с 5⁰/₀-ным и даже с 1⁰/₀-ным раствором углекислого натрия. Кремневая кислота при высушивании постепенно теряет воду и при слабо-красном калении переходит в ангидрид. С увеличением потери воды уменьшается растворимость кремневой кислоты, как в кислотах, так и в щелочах.

1. Высушенная на воздухе кремневая кислота с 16·65⁰/₀ ¹⁾ воды заметно растворяется в кислотах и вполне в растворе соды при нагревании с последним на водяной бане в течение ¹/₄—¹/₂ часа.

2. Высушенная при 100° кислота с 13·60⁰/₀ воды в кислотах почти нерастворима, напротив, легко растворима при нагревании в течение ¹/₄ часа на водяной бане с 1⁰/₀-ным раствором соды, еще легче при кипячении.

3. Высушенная при 200° кислота с 5·66⁰/₀ воды и высушенная при 300° с 3·40⁰/₀ воды растворяются вполне, хотя и медленнее, чем предыдущие, при нагревании с 1⁰/₀-ным раствором соды на водяной бане.

4. Получающийся при слабо-красном калении ангидрид (SiO₂) уже не растворяется вполне при ¹/₂-часовом нагревании с 1 или 5⁰/₀-ным раствором соды на водяной бане, но только при двухчасовом кипячении.

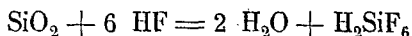
¹⁾ Содержание воды колеблется вместе с продолжительностью сушения и барометрическим давлением. См. *van Bemmelen. Zeitschr. f. anorg. Ch.* 13, 233

5. Сильно прокаленный ангидрид растворяется в 5%-ном растворе соды только после продолжительного повторного кипячения, напротив, легко растворяется в крепком растворе едкого натра или кали при температуре кипения.

6. Встречающийся в природе ангидрид (кварц), растертый в агатовой ступке в порошок, почти нерастворим в 5%-ном растворе соды, а в едком кали чрезвычайно трудно растворим. В виде весьма тонкого порошка, каким он получается путем отмучивания, ангидрид также вполне растворяется и в 5%-ном растворе соды ¹⁾.

Из вышесказанного следует, что растворимость кремневого ангидрида в углекислых щелочах зависит от степени измельчения материала.

Кремневые кислоты, а также и ангидрид растворяются в водном растворе плавиковой кислоты, причем образуется кремнефтористоводородная кислота:



При выпаривании этого раствора улетучиваются фтористые водород и кремний, и остается небольшое количество кремневой кислоты, потому что фтористый кремний гидролитически расщепляется водою (см. стр. 316). Поэт му, чтобы произошло полное испарение кремневой кислоты при помощи плавиковой кислоты, необходимо уничтожить гидролитическое действие воды, что достигается путем прибавления концентрированной серной кислоты. Для этой цели к кремневой кислоте прибавляют сначала немного воды и, самое большее, $\frac{1}{2}$ куб. с. концентрированной серной кислоты, затем приливают плавиковой кислоты, выпаривают на водяной бане до исчезновения запаха плавиковой кислоты и удаляют избыток серной кислоты, нагревая на голом огне наклонно поставленный тигель. В присутствии большого количества кремневой кислоты операцию эту необходимо повторить 2—3 раза.

Соли кремневой кислоты, силикаты, чрезвычайно многочисленны и большую часть весьма устойчивы. Многие настолько постоянны, что на них не действуют даже концентрированные кислоты; некоторые же легко разлагаются кислотами.

В воде растворяются только кремнекислые щелочи.

Соответственно с различной растворимостью силикатов, различают:

А. В воде растворимые силикаты.

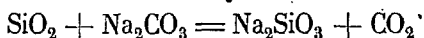
В. В воде нерастворимые силикаты, которые в свою очередь подразделяются на:

а) разлагаемые кислотами и

б) неразлагаемые кислотами.

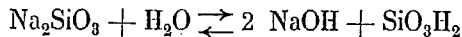
А. Реакции растворимых в воде силикатов.

Растворимые в воде силикаты или так называемые растворимые стекла получают путем сплавления кремневого ангидрида или какого-либо силиката с едкими или углекислыми щелочами:

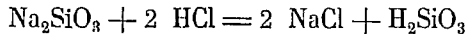


¹⁾ G. Lunge и C. Millberg. Zeitschrift für angew. Chemie, 1897, стр. 398.

1. Отношение к кислотам. Силикаты щелочных металлов в водном растворе показывают сильно-щелочную реакцию. Это доказывает, что они в весьма значительной степени гидролитически диссоциированы:



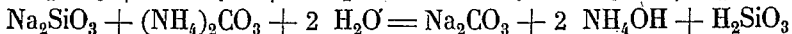
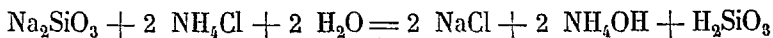
Кремневая кислота находится здесь в растворе в виде гидрозоля. От прибавления какой-либо кислоты образовавшийся гидрат окиси металла превращается в соль, а часть кремневой кислоты свертывается и выпадает, если только раствор не слишком разбавлен:



Итак, осаждение при этом никоим образом нельзя считать полным; в растворе остаются даже весьма значительные количества кремневой кислоты, а иногда последняя может вся остаться растворенной в разбавленной кислоте. Если именно 10%-ный раствор растворимого стекла быстро влить в соляную кислоту уд. веса 1.1—1.3, взятую в избытке, то выделения кремневой кислоты не наблюдают. Но, спустя некоторое время, все содержимое сосуда превращается в студенистую массу. Из 1%-ных растворов осадок не выделяется даже в течение многих лет.

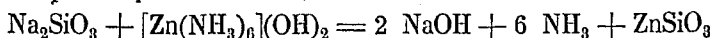
Итак, выделяемая таким путем кремневая кислота значительно растворяется в разбавленной кислоте. Поэтому, чтобы выделить из раствора жидкого стекла количественно кремневую кислоту, последнюю необходимо путем нагревания до 100°C превратить в более бедный водой гидрат (см. стр. 321). Для этой цели раствор жидкого стекла подкисляют соляной кислотой (азотной или серной) и выпаривают на водяной бане совершенно досуха (высушенная масса не должна пахнуть кислотой). Сухой остаток обрабатывают водой, прибавив немного кислоты, фильтруют и получают таким образом фильтрат, свободный от кремнекислоты.

2. Отношение к аммонийным солям. Хлористый аммоний или другая какая-нибудь аммонийная соль выделяет из раствора жидкого стекла большую часть кремневой кислоты в виде гидрата; осаждение не вполне количественное, но, во всяком случае, полнее, чем то осаждение, которое производится разбавленными кислотами на холоду:



Осаждение, обусловливаемое углекислым аммонием, вследствие образования Na_2CO_3 , менее полно, чем то, которое вызывается аммонийными солями сильных кислот, и тем не менее этим методом часто необходимо пользоваться, напр., при открытии фтора или хлора в силикатах (см. стр. 317).

Еще полнее, чем углекислым аммонием, выделение кремневой кислоты из растворов жидкого стекла происходит посредством аммиачного раствора гидрата окиси цинка:



потому что образующийся кремнекислый цинк труднее растворим в разбавленном щелочном растворе, чем свободная кремневая кислота.

Выделение кремневой кислоты из раствора жидкого стекла посредством углекислого аммония мы поясним на одном часто встречающемся примере. Многие горные породы, особенно цирконовые слениты Норвегии и Гренландии, многие граниты и трахиты содержат небольшие количества содалита, хлор-содержащего силиката из группы лейцитов, состава: NaCl , $3 \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Чтобы открыть в такой горной породе хлор, поступают следующим образом: тонко растертый порошок силиката смешивают с шестикратным количеством соды и сплавляют в платиновом тигле, сплав по охлаждению выщелачивают водой и фильтруют. Фильтрат содержит кремнекислый натрий и весь хлор в виде хлористого натрия. К раствору, почти нейтрализованному азотной кислотой, прибавляют углекислого аммония, слегка нагревают, оставляют на 12 часов и затем отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту. Для удаления остатка кремневой кислоты к раствору прибавляют немного аммиачного раствора гидрата окиси цинка¹⁾, кипятят до исчезновения аммиачного запаха и отфильтровывают осадок, состоящий из кремнекислого цинка и окиси цинка, подкисляют фильтрат азотной кислотой и пробуют на хлор посредством азотно-кислого серебра.

В. Силикаты, нерастворимые в воде.

а) Силикаты, разлагаемые кислотами.

Значительное число встречающихся в природе силикатов разлагается при выпаривании с соляной кислотой, и выделяющаяся при этом кремневая кислота получается то в виде студня, то в виде порошка. Сюда относятся прежде всего все цеолиты и целый ряд искусственных силикатов: поргландский, романский, шлаковый и т. п. цементы.

Чтобы из таких силикатов выделить кремневую кислоту, к исследуемому материалу, растертому в тонкий порошок, приливают разбавленной соляной кислоты, выпаривают на водяной бане досуха, смачивают массу концентрированной соляной кислотой, дают 10—15 минут постоять²⁾, прибавляют горячей воды, кипятят и фильтруют. На фильтре остается кремневая кислота, а в фильтрате—металлы в виде хлоридов.

Никогда не следует забывать подвергать испытанию на чистоту кремневую кислоту, выделенную вышеприведенным способом. Для этой цели хорошо промытый осадок вместе с фильтром переносят в чистый платиновый тигель и осторожно озоляют фильтр, поставив тигель наклонно на треугольник. Полученный от прокаливания остаток обрабатывают приблизительно 2 % с. воды, 1 каплей концентрированной серной кислоты и 3—5 % с. чистой плавиковой кислоты и затем вы-

¹⁾ Аммиачный раствор гидрата окиси цинка получается путем растворения чистого цинка в азотной кислоте; раствор нейтрализуют чистым едким кали и отфильтрованный и промытый осадок (гидрат окиси цинка) растворяют в аммиаке. Кремневая кислота может быть также осаждена углекислым меркурианмо-нием см. *F. Seemann. Z. f. analyt. Ch. 1905, стр. 343.*

²⁾ Смачивание концентрированной соляной кислотой производится с целью превращения образующихся, вследствие гидролиза, окислов или хлорокисей (железа, алюминия, магния и т. д.) в растворимые хлориды.

паривают, насколько только возможно, на водяной бане, после чего избыток серной кислоты удаляют осторожным нагреванием на голом огне. По удалении серной кислоты в тигле ничего не остается, если только кремневая кислота была чиста. Но в большинстве случаев остается очень маленький остаток окисей алюминия или железа, которым можно пренебречь. При получении значительного остатка последний подлежит испытанию на титановую кислоту и сернокислый барий.

β) Силикаты, неразлагаемые кислотами.

Сюда относится большая часть силикатов полевых шпатов, слюды, искусственных стекол, фарфора и т. д.

Чтобы выделить из таких тел кремневую кислоту, их нужно перевести в растворимое соединение, чего достигают различными путями:

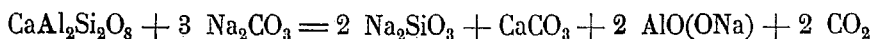
1. Сплавлением с углекислой щелочью.
2. Сплавлением с окисью свинца или борным ангидридом.
3. Выпариванием с серной и плавиковой кислотами.

1. Сплавление с углекислой щелочью.

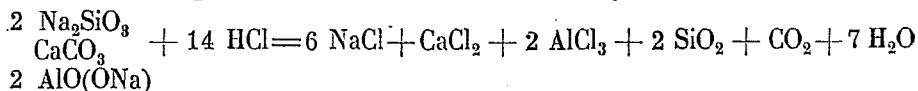
Этот способ перевода в растворимое состояние применяется в тех случаях, когда необходимо открыть кремневую кислоту и основания, за исключением щелочей.

Растертое в тонкий порошок испытуемое вещество смешивают в платиновом тигле с 4—6-кратным количеством кальцинированной соды или со смесью равных частей углекислого натрия и калия (последняя смесь плавится легче, чем сода), перемешивают стеклянной палочкой и нагревают очень осторожно на голом огне, постепенно повышая температуру, чтобы избежать разбрызгивания вследствие слишком быстрого выделения двуокси углерода. После того, как прекращается выделение угольной кислоты и масса начинает спокойно плавиться, накаливание продолжают еще приблизительно $\frac{1}{4}$ часа на паяльной горелке или на горелке Теклу, после чего еще накаленный тигель охлаждается быстрым погружением в холодную дистиллированную воду; сплавленная масса при этом большею частью легко отделяется от стенок тигля и без всякого труда может быть из него вынута; ее подвергают дальнейшей обработке, как выше указано при α.

Путем сплавления с содой кремневую кислоту нерастворимого силиката (напр., аноргита) превращают в кремнекислую щелочь, легко разлагающуюся кислотами:



При выпаривании с соляной кислотой получают:



При этом хлористый аммоний (хлорное железо и проч.) превратится частью, вследствие гидролиза, в окись, нерастворимую в воде.

или же в основную соль. Поэтому, чтобы отделить кремневую кислоту от солей, необходимо сначала превратить окиси, сделавшиеся нерастворимыми, в хлориды. Это производят путем смачивания выпаренной досуха массы концентрированной соляной кислотой. Давши последней действовать в течение 10—15 минут при обыкновенной температуре, приливают горячей воды и отфильтровывают кремневую кислоту через не содержащий золы фильтр.

Для констатирования присутствия кремневой кислоты сжигают хорошо промытый осадок вместе с фильтром во взвешенном платиновом тигле и взвешивают. Затем, по стр. 320 и сл. II тома, кремневую кислоту выпаривают с плавиковой кислотой и снова взвешивают могущий остаться остаток. Разница в весе до и после обработки плавиковой кислотой указывает не только на присутствие кремневой кислоты, но одновременно и на количество ее. Этот метод, конечно, количественный, но мы, именно, рекомендуем его в тех случаях, когда необходимо открыть очень малые количества кремневой кислоты.

Для открытия кремневой кислоты качественным путем производят реакцию образования SiF_4 и разложении его водой (по Danielю¹⁾).

Хорошо промытый осадок сжигают, как выше указано, в платиновом тигле, затем тщательно смешивают его в ступке с тройным количеством углекислых калия натрия и смесь сплавляют в платиновом тигле. После охлаждения сплав размягчают при слабом нагревании небольшим количеством воды, обрабатывают для окончательного разложения образовавшегося силиката, а также и избытка карбоната разбавленной серной кислотой, смесь почти вполне выпаривают на асбестовой тарелке, после чего остается студенистая масса кремневой кислоты. По охлаждении прибавляют тройное количество плавикового шпата (по объему первоначального осадка), немного магнетита и столько концентрированной серной кислоты, чтобы образовалась жидкая кашка. Смешав все платиновой проволокой, пускают на внутреннюю сторону крышки, частью покрытой асфальтовым лаком, каплю воды, слабо нагревают тигель и от времени до времени снимают крышку, чтобы убедиться, не произошло ли помутнение капли воды. Часто бывает, что муть исчезает, если плавиковая кислота была взята в большом избытке. Вот почему необходимо часто следить за каплей воды, чтобы не прозевать могущую образоваться муть.

Эта реакция на кремневую кислоту весьма чувствительна, если только производить ее в очень маленьком платиновом тигле (емкостью в 0.5—1 *к. см.*). Если такового нет, то определение очень малых количеств кремневой кислоты (0.01 *gr.* и меньше) лучше всего производить, как выше указано, количественно.

2. Сплавление с окисью свинца и борным ангидридом

имеет при качественном анализе ограниченное применение, поэтому мы описывать его здесь не будем. Но при количественном анализе этот способ превращения силиката в растворимое состояние играет весьма важную роль, и мы там о нем поговорим подробнее.

¹⁾ Daniel. Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), стр. 299.

3. Разложение плавиковой кислотой

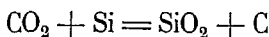
применяют главным образом в тех случаях, когда в силикате нужно открыть присутствие щелочей, титановой кислоты и бария. Для этой цели поступают следующим образом: к тонко растертому силикату в платиновой чашке прибавляют около 2 % с. чистой серной кислоты (1 объем концентрированной серной кислоты + 2 объема воды) и около 5 % с. свежее-перегнанной плавиковой кислоты и выпаривают все на водяной бане, перемешивая по временам толстой платиновой проволокой до исчезновения запаха плавиковой кислоты. После этого, прибавив еще 5 % с. плавиковой кислоты, снова выпаривают; наконец, чашку осторожно нагревают на голом огне под хорошим вытяжным шкапом до тех пор, пока большая часть избытка серной кислоты не будет удалена ¹⁾. По охлаждении массу обрабатывают водой, причем большую часть после непродолжительного нагревания на водяной бане все переходит в раствор. Могущий остаться осадок исследуется на сернокислый барий и титановую кислоту. Раствор служит для испытания на щелочи, но может быть также применен для испытания на другие металлы.

Реакции сухим путем.

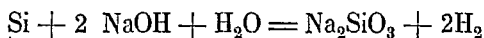
При накаливании небольшого количества кремневой кислоты или силиката в шарике фосфорной соли металлические окислы растворяются, кремневая же кислота большей частью остается в шарике в виде белой студенистой массы (кремневого скелета) во взвешенном состоянии. Но никогда не следует ограничиваться только одной этой реакцией, ибо некоторые силикаты цеолитовой группы дают прозрачный раствор в шарике фосфорной соли, не образуя скелета.

Кремний=Si. Ат. вес = 28·40.

Кремний может быть получен в двух модификациях: аморфной и кристаллической. Аморфный кремний представляет собою темно-бурый порошок, который, будучи нагрет на воздухе, может окислиться; кристаллический же кремний не изменяется при прокаливании на чистом воздухе или даже в атмосфере кислорода; при прокаливании на воздухе, содержащем углекислый газ, он окисляется в двуокись кремния, причем выделяется углерод:



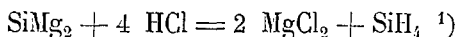
На кристаллический кремний не действует ни одна из кислот, не исключая и плавиковой кислоты, но он легко растворяется при кипячении с концентрированным раствором едкого кали или натра с выделением водорода:



¹⁾ Масса при этом не должна накаляться, в противном случае часть образующихся сульфатов легко превратится в окислы, нерастворимые в воде. Напомню об отношении сернокислых алюминия и железа.

Кремний соединяется со многими металлами, образуя кремнистые соединения (сплавы).

Кремнистые соединения легких металлов, магния, кальция и проч., разлагаются разбавленной соляной кислотой с образованием самовоспламеняющегося кремнистого водорода:

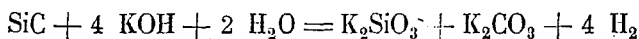


Для открытия кремния в таких соединениях их окисляют азотной кислотой, причем кремний большей частью окисляется в кремневую кислоту.

Чтобы открыть кремний в различных сортах железа (стали, чугуна и т. д.), употребляют большие количества последующего материала, потому что количество кремнистого железа в этих сплавах часто бывает весьма незначительно. На обыкновенных ручных весах отвешивают 5—10 гр. последующего материала, лучше всего в виде стружек и обрабатывают их в большом стакане 60 к. с. азотной кислоты уд. в. 1·2. Тотчас происходит сильная реакция с выделением бурых паров окислов азота. Как только реакция ослабевает, нагревают до кипения до тех пор, пока не исчезнут бурые пары, после чего всю массу выливают в чашку из берлинского фарфора, емкостью в 200 к. с., выпаривают на водяной бане, насколько только возможно и затем нагревают до полной просушки на голом огне при постоянном помешивании стеклянной с оплавленным концом палочкой. После этого прокачивают до тех пор, пока нитраты не превратятся вполне в окиси, что узнается по исчезновению бурых паров. По охлаждении окиси обрабатывают приблизительно 50 к. с. дымящейся соляной кислоты, нагревают при постоянном помешивании почти до кипения, выпаривают досуха, смачивают концентрированной соляной кислотой, выщелачивают водой, фильтруют и остаток исследуют на кремневую кислоту, для чего, прибавив несколько капель чистой плавиковой кислоты и одну каплю разбавленной серной кислоты, выпаривают и прокачивают; при этом кремневая кислота совершенно улетучивается.

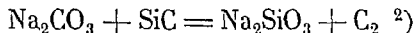
При исследовании чугуна кремневая кислота получается большей частью с значительной примесью графита, который путем долгого прокачивания в платиновом тигле сжигают и лишь тогда приступают к испытанию на кремневую кислоту.

Другие кремнистые соединения, как карборунд (SiC), не разлагаются азотной кислотой; но путем сплавления с едкими щелочами в серебряном тигле переведение в раствор легко удается:



При подкислении сплава выделяется кремневая кислота.

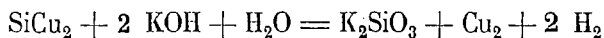
Углеродистый кремний разлагается так же, если тончайший порошок его, полученный путем отмучивания, сплавить со смесью углекислых натрия и калия. Разложение происходит согласно уравнению:



1) Кремнистый водород в чистом виде самопроизвольно не воспламеняется, а воспламеняется лишь в случае примеси водорода, что почти всегда бывает.

2) См. O. Mühlhäuser. Zeitschr. f. anal. Ch. 1893, 564.

Методом разложения кремнистых соединений посредством едких щелочей пользуются для растворения некоторых кремнистых металлов. На многие сплавы меди с кремнием едва действует царская водка. Но при сплавлении таких сплавов с едким кали в серебряном тигле легко образуются кремнекислый калий, металлическая медь и водород:



Отделение кремнекислого калия от меди производят выщелачиванием сплава водою.

ЧАСТЬ II.
—
ХОД АНАЛИЗА.

Ход анализа.

При качественном анализе важно не только указание, какие элементы находятся в данном исследуемом веществе, но важна также и оценка их относительных количеств. Продажный хлористый марганец, например, получающийся из перекиси марганца, почти всегда содержит следы кальция, магния, никкеля, кобальта и железа. Если бы аналитик, найдя все эти тела, в своем отчете указал, что исследованное им вещество состоит из хлористых соединений кальция, магния, никкеля, кобальта, железа и марганца, то это, понятно, могло бы привести к ошибочным заключениям. Ответ аналитика должен был бы быть следующим: исследованное вещество есть хлористый марганец с примесью следов кальция, магния и т. д.

Чтобы иметь возможность оценить относительные количества составных частей какого-нибудь вещества, необходимо исходить из определенного количества вещества (почти всегда достаточно $\frac{1}{2}$ — 1 *gr.*) и сравнивать величину отдельных осадков между собою. Такая оценка для всякого начинающего была бы делом невыполнимым, если бы для изучения реакций элементов он пользовался неизвестными количествами. Но, научившись работать с определенными количествами, скоро приобретаешь также навык к оценке приблизительных количеств соответственных элементов в исследуемом веществе по величине образующихся осадков.

Каждый анализ распадается на три части:

- I. **предварительное испытание,**
- II. **открытие металлов (катионов),**
- III. **открытие отрицательных элементов (анионов).**

Анализируемое вещество может быть:

- A. **твердым и не металлическим,**
- B. **металлом или металлическим сплавом,**
- C. **раствором (жидкостью),**
- D. **газом.**

Никогда не следует употреблять для анализа все количество данного вещества, но сохранять всегда часть его для непредвиденных случайностей. Часть, взятая для анализа, в свою очередь делится на две порции, из которых одна служит для открытия электроположительных, а другая электроотрицательных составных частей.

Прежде, чем приступить к анализу, вещество необходимо тщательно исследовать макроскопически и микроскопически и отметить результаты этих наблюдений. Часто на основании запаха, цвета и кристаллической формы можно прийти к весьма важным заключениям.

А. Вещество твердое и не металлическое.

1. Предварительное испытание.

Не следует никогда упускать из виду предварительного испытания, так как оно часто дает возможность значительно сократить весь ход анализа, а иногда даже делает излишним дальнейшее исследование.

Предварительное испытание на электроположительные элементы (катионы).

1. Нагревание в калильной трубке. Последняя представляет собою пробирку длиной около 5—6 см. и шириной в $1/2$ см.

Небольшую щепотку (сколько может поместиться на кончике ножа) исследуемого вещества, растертого в тонкий порошок, высыпает в калильную трубку так, чтобы к ее стенкам ничего не пристало, после чего осторожно нагревают на газовом пламени, держа трубку в горизонтальном положении, и тщательно наблюдают происходящие при этом изменения.

Вещество вполне летуче.

а) Вещество целиком возгоняется без выделения воды; следовательно, оно не содержит нелетучих веществ.

Возгон белого цвета: могут присутствовать галоидные соединения аммония, хлористая и бромистая ртуть, хлористый меркуриаммоний, мышьяковистый и мышьяковый ангидриды ¹⁾.

Возгон окрашен:

в серый цвет: все кислородные соединения ртути, также цианистая ртуть ²⁾, свободный иод и мышьяк.

в желтый: сернистые соединения мышьяка, сера и иодная ртуть ³⁾.

в серо-черный: сернистая ртуть.

б) Вещество вполне летуче, с выделением воды и газообразных продуктов:

Свободная щавелевая кислота ⁴⁾ и все аммонийные соединения, за исключением галоидных соединений и аммонийных солей огнеупорных кислот.

Вещество только частью летуче.

При этом могут выделяться газы и пары.

Кислород из перекисей, нитратов, хлоридов, иодатов и т. п.

Двуокись углерода из карбонатов и органических веществ; последние большую часть выделяют углерод и горючие пары с запахом гари.

Хлор из хлористых соединений платины, золота, меди, железа и т. п.

Иод из иодистых солей в присутствии окисляющих. Сера из многих сульфидов и серноватисто-кислых солей.

¹⁾ Мышьяковый ангидрид плавится перед превращением в мышьяковистый ангидрид.

²⁾ Цианистая ртуть оставляет бурю массу (парацвал), которая лишь после сильного продолжительного прокалывания исчезает.

³⁾ Иодная ртуть при трении стеклянной палочкой становится сейчас же красной.

⁴⁾ При очень осторожном нагревании щавелевая кислота возгоняется, но большую часть она распадается на воду, угольный ангидрид и окись углерода.

Мышьяк из мышьяковистокислых ¹⁾ и мышьяковокислых солей в присутствии угля и органических веществ.

Вода из веществ, содержащих кристаллизационную воду, из кислых солей, органических тел, аммонийных солей, напр., фосфорнокислого, борнокислого, хромовокислого, ванадиевокислого и вольфрамовокислого аммония.

Выделяющуюся воду, которая конденсируется в передней части калильной трубки, всегда пробуют лакмусовой бумажкой. Щелочная реакция воды указывает на происхождение последней из аммонийных солей, кислая — на присутствие легко разлагающихся солей сильных кислот.

Многие фтористые металлы при нагревании с водой выделяют фтористый водород, причем стекло пробки сильно разъедается.

Если нагреваемое вещество возгоняется, то производят следующий опыт:

Вещество тщательно смешивают с тройным количеством кальцинированной соды и нагревают в калильной трубке.

В присутствии аммонийных солей появляется аммиачный запах. Ртутные соединения дают серый металл (см. стр. 144). Мышьяк и его кислородные соединения дают большей частью серый металл (не в виде капель, что отличает мышьяк от ртути) и чесночный запах.

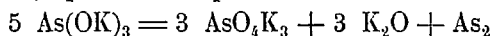
2. Испытание вещества на его способность окрашивать шарик буры или фосфорной соли. Возможно тонкую платиновую проволоку снабжают (как указано на стр. 26) шариком буры или фосфорной соли, захватывают шариком сначала очень мало вещества, а затем постепенно большие количества и приступают к нагреванию сначала в окислительном пламени, причем наблюдают окраску горячего, а также и холодного шарика, после чего переносят в восстановительное пламя.

Большую часть для этих опытов пользуются бурой, фосфорной же солью только в тех случаях, когда необходимо констатировать присутствие кремневой и титановой кислот. Если исследуемое вещество белого цвета, то опыт производят только с фосфорной солью, так как лишь окрашенные окислы окрашивают шарик буры ²⁾.

Следующие тела окрашивают шарики буры и фосфорной соли в характерные цвета: железо, марганец, никкель, кобальт, хром, уран, медь (дидимий, церий, ванадий, титан и вольфрам)

Так как окраска изменяется в зависимости от температуры и количества вещества, то в нижеприведенной таблице сопоставлены условия для этих реакций. (Значение букв в таблице: г — горячий; х — холодный; гх — горячий и холодный, сл. н. — слабо насыщенный, сл. — сильно насыщенный).

¹⁾ Соли мышьяковистой кислоты выделяют мышьяк и без участия угля или органических веществ, причем они переходят в соли мышьяковой кислоты:



Относительно других подобных реакций см. примечание на стр. 115.

²⁾ Немногие при этом восстанавливаются до металла, отчего шарик в восстановительном пламени окрашивается в серый цвет (см. таблицу на стр. 336). CuSO_4 в безводном состоянии белого цвета, но от прибавления воды тотчас синее.

Цвет шарика.	С бурой:		С фосфорной солью:	
	В окислительном пламени.	В восстановительном пламени.	В окислительном пламени.	В восстановительном пламени.
Бесцветный	SiO ₂ (без скелета), щелочно-земельные металлы, Hg, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Sn, Ti	SiO ₂ (без скелета), щелочно-земельные металлы и земельные, Mn, Bi, Ce, Cu (сл. п.)	SiO ₂ (дает большую часть скелет). Щелочно-земельные металлы и земельные (сл. мутный)	SiO ₂ (дает большую часть скелет), щелочно-земельные металлы и земельные, Mn, Ce, Bi, Cu (сл. п.)
Серый	W, Mo, Fe (сл. п., х.)	Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni	W, Ti	Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni
От желтого до бурого	Fe (сл. п. г.), Ag (г.), Ce (г.), U (г.), Vd (г. сл.), Ni (х.), бурый	Ti (г.), W (г.), Vd (г.), Mo (г.)	Fe (сл. п. г.), Fe (сл. х.), Ce (г.), Vd (г.), U (г.), Ni (х.) бурый, Ag (г.)	Fe (г.), Ti (г.)
Зеленый	Cr (х.), Vd, Cu (г.)	Fe (г.х.) U, Cr, Vd (г.)	Cr (х.), Cu (г.), Mo (г.), U (х. сл.)	Cr (х.), U (х.), Vd (х.), Mo (х.)
Синий	Co (г.х.), Cu (х.)	Co (г.х.)	Co (г.х.), Cu (х.)	Co (г.х.), W (х.)
Фиолетовый	Mn (г.х.), Bi (г.х.) и Ni, содержащий кобальт		Mn (г.х.), Bi (г.х.)	Ti (х.)
Красный	Fe (г. сл.); Ce (г.)	Cu (сл.) непрозрачный, при очень слабом насыщении со следами Sn-рубинокрасный и прозрачный	Fe (г. сл.), Ce (г.)	Cu, как в шарике буры. Ti и W в присутствии железа кровавокрасного цвета.

3. Нагревают небольшое количество на угле посредством паяльной трубки и наблюдают, не происходит ли *вспыхивание* (*азотнокислые, азотистокислые, хлорноватокислые, иодноватокислые* и т. п. соли).

4. Нагревание вещества с содой на угле посредством паяльной трубки. Для этой цели в ямку, сделанную в хорошем липовом угле, всыпают щепотку смеси, состоящей из исследуемого вещества и двойного количества соды, и нагревают в восстанавливающей части пламени паяльной трубки.

При этом получается:

- | | | |
|---|---|--|
| | } | в виде ковкого королька: Au, Ag, Sn, Cu ¹⁾ ; раздавленные в агатовой ступке, дают листочки. |
| a) Металл без налета | } | в виде серых пластинок: Pt, Fe, Ni и Co . Платина может быть раздавлена в агатовой ступке. Железо, никель и кобальт притягиваются магнитом и могут быть извлечены намагниченным ножом (см. стр. 28). |
| b) Металл с налетом | } | в виде хрупкого металлического королька: Sb (налет белый), Bi (налет желтый). Корольки при раздавливании в агатовой ступке рассыпаются в порошок. |
| | } | в виде ковкого королька: Pb (налет желтый). |
| c) Налет без металла | } | белый, при нагревании желтый: Zn .
бурый: Cd .
белый: As (чесночный запах). |
| d) Белая неплавкая сильно светящаяся масса | } | Ca, Sr, Mg, Al и редкие земли. |
| e) Соединения серы | | восстанавливаются в сульфиды. Сплав, перенесенный на серебряную монету, чернит последнюю, если его смочить водой (реакция на серную печень). |

5. Испытание вещества на его способность окрашивать несветящееся пламя. Сначала небольшую порцию вещества посредством платиновой проволоки вносят в основание пламени (см. стр. 24) и затем в часть пламени с температурой плавления, после чего, смочив пробу раздавленн й соляной кислотой, повторяют опыт.

При этом могут быть узнаны:

Натрий по монохроматически-желтому окрашиванию пламени: кристалл двуххромовокислого калия, освещенный таким пламенем, кажется желтым (точно так же и красная палочка сургуча).

¹⁾ Си получается не в виде королька, а в виде спекшейся губчатой массы.

Калий (цезий и рубидий) по фиолетовому пламени, которое, однако, совершенно маскируется пламенем натрия. При рассматривании пламени через кобальтовое стекло натриевого пламя исчезает, а калиевое пламя кажется розовым.

Литий—по карминово-красному пламени (в спектроскопе красная линия).

Стронций—по карминово-красному пламени (в спектроскопе несколько линий в оранжевой части и одна светлая линия в синей части спектра).

Кальций—по кирпично-красному пламени (в спектроскопе одна оранжевая и одна зеленая линия, обе приблизительно на одинаковом расстоянии от линии натрия).

Барий—по желто-зеленому пламени.

Когда барий находится в виде серноокислой соли, то зеленое окрашивание пламени выступает неясственно или совсем не появляется. Чтобы и в этом случае констатировать присутствие бария, небольшую пробу вещества накаляют в верхнем восстановительном пламени, смачивают по охлаждению соляной кислотой (запах H_2S) и снова накаляют, причем зеленое пламя бария отчетливо выделяется.

Таллий—по изумрудно-зеленому пламени.

Для открытия борной кислоты новую порцию вещества смачивают концентрированной серной кислотой и приближают к пламени. Зеленая окраска последнего характерна для борной кислоты. В присутствии меди эта реакция ненадежна ¹⁾.

Свинец, мышьяк и сурьма окрашивают пламя в бледно-синий цвет, медные соединения—в зеленый или синий.

Предварительное испытание на электро-отрицательные элементы (анионы).

1. Разбавленная серная кислота (двунормальная). Не слишком малое количество вещества (около 1 *гр.*) обрабатывают в пробирке разбавленной серной кислотой и наблюдают, не происходит ли реакция уже на холоду (выделение газов).

Т: кем путем могут быть открыты:

HCN из цианидов (по запаху);

H_2S из растворимых сульфидов (запах, черное окрашивание бумаги, пропитанной свинцовой солью);

NO_2 из нитритов, бурные пары;

SO_2 без выделения серы, из сернистоокислых солей (запах горячей серы);

SO_2 с выделением серы, из серноватистокислых солей; выделившаяся сера желтого цвета, особенно после нагревания;

CO_2 из карбонатов и циановоокислых солей (баритовая вода мутнеет).

При кипячении с разбавленной серной кислотой могут еще быть открыты растворимые железисто- и железосинеродистые соеди-

¹⁾ V. *Castellina* (Chem. Zentralbl. 1905, I, стр. 1619) открывает борную кислоту путем нагревания в пробирке твердого вещества с этил-серноокислым калием; при этом выделяется $B(OC_2H_5)_3$, горящий зеленым пламенем. Хлорная медь не препятствует этой реакции.

нения по выделению синильной кислоты, уксуснокислые соли — по запаху уксусной кислоты, хлорноватистокислые соли — по выделению хлора (который, впрочем, выделяется также и на холоду), перекиси щелочей и щелочных земель — по выделению кислорода.

Концентрированная серная кислота. Когда вещество не реагирует с разбавленной серной кислотой, то новую пробу его нагревают с 3--4 ж. с. концентрированной серной кислоты. Но если вещество реагировало с разбавленной серной кислотой, то реакция его с концентрированной кислотой протекает очень бурно, и быстро выделяющийся газ увлекает с собою капельки серной кислоты, что может ввести в заблуждение, так как выделяющийся газ в этом случае будет иметь острый запах и вызовет помутнение баритовой воды даже в отсутствии углекислоты.

В этом случае к новой пробе вещества приливают по каплям разбавленной серной кислоты до прекращения реакции, затем 5 ж. с. концентрированной кислоты и нагревают.

При этом выделяются газы и пары:

а) Бесцветные.

HCl из хлоридов (на воздухе дымящиеся с острым запахом пары, от которых вода не мутнеет ¹⁾).

SiF₄ ²⁾ из фтористых металлов (на воздухе дымящиеся с острым запахом пары, от которых вода мутнеет);

SO₂ (без выделения серы). Если при обработке вещества разбавленной серной кислотой сернистый ангидрид не выделялся, то появление последнего обязано самой серной кислоте; в исследуемом веществе должны быть металлы, сера, сульфиды, уголь или нелетучие органические тела, как винная, лимонная кислоты, сахар, крахмал и проч. В присутствии нелетучих органических веществ происходит при нагревании обугливание;

SO₂ (с выделением серы) указывает на присутствие роданидов, при условии, что отсутствие серноватистой кислоты было доказано при реакции с разбавленной серной кислотой;

CO, недымящийся, не имеющий запаха и горящий синим пламенем газ служит признаком присутствия щавелевокислых солей и других органических веществ, а также цианидов.

б) Окрашенные.

Cl₂, желтый с удушливым запахом газ, окрашивающий иоднокрахмальную бумагу в синий цвет, указывает на присутствие хлоридов и окисляющих веществ;

ClO₂, желтый, очень похожий на хлор газ, который, однако, при нагревании взрывает; он выделяется из хлорноватокислых солей. Если масса при накаливании на угле вспыхивает, то для опыта с кон-

¹⁾ AgCl, HgCl₂ выделяют HCl, но медленно; также и Hg₂Cl₂, причем последняя производит выделение еще обильных паров SO₂.

²⁾ SiF₄ образуется, потому что опыт производится в пробирке; в платиновом тигле фтористые металлы, не содержащие SiO₂, не выделяют газа, от которого мутнелась бы вода. См. стр. 320.

центрированной серной кислотой необходимо брать немного вещества; количество последнего можно увеличить, если взрыва при нагревании не происходит;

HBr из бромидов, дымящийся с острым запахом газ, всегда окрашенный в желто-бурый цвет, вследствие выделяющегося брома. (Жидкость сначала окрашивается в бурый цвет, при условии, что испытуемое вещество содержало только бесцветные бромиды; при кипячении раствор обесцвечивается);

CrO₂Cl₂, бурого цвета (сходен с бромом) из хлоридов и хромовой кислоты;

J, фиолетового цвета. В присутствии лишь бесцветных подкислых солей серная кислота сначала окрашивается в бурый цвет, если пода мало, в присутствии же большого количества подкислых солей выделяется твердый иод серого цвета, улетучивающийся при нагревании в виде паров фиолетового цвета. Часто при большом количестве иодида происходит выделение **SO₂** или даже **H₂S** (см. стр. 236);

Mn₂O₇, фиолетового цвета, происходящий из марганцевой кислоты, разлагается при нагревании, часто со взрывом, сопровождающимся появлением пламени;

NO₂, бурые с резким запахом пары, происходящие из нитратов. После предварительного испытания переходят к растворению пробы.

Растворение пробы.

В качестве растворителей применяются:

- 1) вода,
- 2) соляная кислота,
- 3) азотная кислота,
- 4) царская водка.

В большинстве случаев достаточно первых трех растворителей и лишь редко приходится пользоваться царской водкой, как это видно из нижеследующей таблицы растворимости.

Таблица растворимости.

Вещества, растворимые в воде.

Из группы I (стр. 226) растворяются:

1. **Хлориды**. Все, кроме **AgCl**, **Cu₂Cl₂**, **Hg₂Cl₂**, **PtCl₂**, **AuCl**, **BiOCl**, **SbOCl**, **Mg₂OCl₂**. Трудно растворимы **PbCl₂** и **TiCl**.
2. **Бромиды**. Растворимость та же, что и хлоридов.
3. **Иодиды**. Все, кроме **AgJ**, **Hg₂J₂**, **HgJ₂**, [**Cu₂J₂**, **PdJ₂**, **TiJ**]; очень трудно растворим **PbJ₂**.
4. **Цианиды**. Только цианиды щелочей, щелочных земель и цианистая ртуть.
5. **Железистосинеродистые металлы**. Только соединения щелочей и щелочных земель.
6. **Железосинеродистые металлы**. Как и предыдущие.
7. **Кобальтосинеродистые металлы**. Растворяются соли щелочей, щелочных земель и соли окиси железа и окиси ртути, а также и свинцовая соль; все прочие нерастворимы.

Роданистые металлы. Щелочные и щелочноземельные соли, родановое железо, а также и родановые медь и ртуть; последняя весьма трудно растворяется.

9. Гипохлориты (соли хлорноватистой кислоты). Все.

Из группы II (стр. 221) растворяются:

10. Нитриты. Все. Азотистоокисное серебро трудно-растворимо.

11. Уксуснокислые соли. Все. Серебряная соль и соль закиси ртути трудно-растворимы.

12. Циановокислые соли. Щелочные, щелочно-земельные и большинство остальных. Нерастворимы циановокислые серебро и свинец.

13. Сульфиды. Только сульфиды щелочей и щелочных земель. CaS трудно-растворим.

14. Гипофосфиты. (Соли фосфорноватистой кислоты.) Все.

Из группы III (стр. 221) растворяются:

15. Сернистокислые соли. Щелочные соли и кислые сернистокислые соли щелочных земель.

16. Карбонаты. Углекислые щелочи, далее, двууглекислые соли Ca , Sr , Ba , Mg , Fe и Mn .

17. Щавелевокислые соли. За исключением щавелевокислых щелочей, все или трудно или совсем нерастворимы. Большинство щавелевокислых солей дает с щавелевокислыми щелочами легко растворимые комплексные соли; таких комплексных солей щавелевокислые соли щелочных земель не дают.

18. Иодноватокислые соли. Только иодноватокислые щелочи.

19. Борнокислые соли. Борнокислые щелочи. Все остальные весьма трудно растворяются в воде, но большинство легко растворяется в хлористом аммонии.

20. Молибденовокислые соли. Только соли щелочей.

21. Селенистокислые соли. Только щелочные соли легко растворимы, остальные трудно растворяются.

22. Селеновокислые соли. Все, кроме бариевой и свинцовой солей.

23. Теллуристокислые соли. Только щелочные соли.

24. Теллуровокислые соли. Только соли щелочей.

25. Соли винной кислоты. Средние соли щелочей, а также кислые виннокислые соли лития и натрия. Остальные в воде нерастворимы, но большинство растворяются в избытке раствора виннокислых щелочей с образованием комплексных солей.

26. Лимоннокислые соли. Только лимоннокислые щелочи легко растворяются в воде. Нерастворимые соли лимонной кислоты легко растворяются большей частью в избытке лимоннокислой щелочи.

27. Пиро-фосфорнокислые соли. Только соли щелочей.

28. Мета-фосфорнокислые соли. Только соли щелочей.

Из группы IV (стр. 221) растворяются:

29. Фосфаты. Только щелочные соли.

30. Мышьяковистокислые соли. Только соли щелочей.

- 31. Мышьяновокислые соли.** Только щелочные соли.
- 32. Серноватистокислые соли** почти все растворимы; серебряная, бариевая и свинцовая соли трудно растворимы.
- 33. Хромовокислые соли.** Растворимы хромовокислые щелочи, Ca, Sr, Mg, Zn, Mn, Fe^{III}, Cu, остальные или трудно растворимы или совсем не растворяются.
- 34. Ванадиевокислые соли.** Соли ортованадиевой кислоты непостоянны, соли пиро-, мета- и поливанадиевых кислот большей частью растворимы в воде. Нерастворимы свинцовая соль и соль закиси ртути.
- 35. Иоднокислые соли** более или менее в воде растворимы. Иоднокислые соли серебра нерастворимы.

Из группы V (стр. 221) растворимы:

- 36. Нитраты.** Все, кроме некоторых основных солей ¹⁾.
- 37. Хлорноватокислые соли.** Все.
- 38. Хлорнокислые соли.** Все.
- 39. Марганцовистокислые соли** }
 и } Все.
Марганцовокислые соли }

Из группы VI (стр. 221) растворимы:

- 40. Сульфаты.** Все, кроме солей Ca, Ba, Sr, Pb и некоторых основных солей.
- 41. Фтористые металлы.** Щелочные, серебряная и ртутная соли; остальные трудно растворимы или совсем нерастворимы.

Из группы VII (стр. 221) растворимы:

- 42. Кремнекислые соли.** Только щелочные соли.
- 43. Вольфрамовокислые соли.** Только щелочные соли.
- Из растворимых в воде солей растворяются в кислотах (соляной или азотной) все, кроме:** AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, AuCl, PtCl₂, BaSO₄, SrSO₄, PbSO₄, HgS, берлинской лазури, CaF₂, SnS₂ (сусальное золото), SiO₂ и многих силикатов, также расплавленного PbCrO₄, далее, сильно прокаленных окислов: Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, SnO₂, Sb₂O₄ ²⁾. TiO₂, SnO₂ и Sb₂O₃ растворяются при продолжительном нагревании с концентрированной соляной кислотой.
- Из тел, нерастворяющихся в кислотах, растворяются в царской водке:** PtCl₂, AuCl, HgS, Sb₂O₃, SnS₂ и берлинская лазурь (после продолжительной обработки).
- Таким образом, в царской водке не растворяются:** AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, BaSO₄, SrSO₄, PbSO₄, CaF₂ ³⁾, сплавленный PbCrO₄, Al₂O₃,

¹⁾ Нерастворим азотнокислый «нитрон». См. мое примеч. на стр. 304. *Прим. переводчика.*

²⁾ Окислы сурьмы переходят при продолжительном прокаливании на воздухе в Sb₂O₄.

³⁾ При продолжительной обработке фтористый кальций, наконец, растворяется.

Cr_2O_3 и встречающийся в природе TiO_2 (рутил, анатас, брукит) и SnO_2 (оловянный камень), далее, SiO_2 , Si, многие силикаты, уголь, карборунд и из металлов — предварительно сильно прокаленный придий (родий, рутений и осмий).

Чтобы растворить эти тела, их необходимо подвергнуть разложению.

Способ разложения зависит от природы тел. Поэтому вначале определяются общие свойства нерастворимого соединения посредством нескольких опытов сухим путем. Часто для этого достаточно предварительного испытания; но, все-таки, целесообразно произвести следующие простые опыты с нерастворимым в кислотах остатком.

1. Нагревают небольшое количество остатка с содой на обугленной с содой палочке и наблюдают, происходит ли образование металлического королька.

а) Металлический корольек не образуется. Этим доказано **отсутствие серебра, свинца и олова.**

б) Металлический корольек образуется. Его раздавливают в агатовой ступке и пробуют образующиеся листочки на их растворимость в кислотах.

а) Корольек растворяется в азотной кислоте, образуя прозрачную жидкость; этим доказано **отсутствие олова.** Соляная кислота, прибавленная к азотнокислому раствору, в **присутствии серебра** образует белый творожистый в воде нерастворимый осадок AgCl , легко растворимый в аммиаке.

Азотнокислый раствор мутнеет при прибавлении серной кислоты в **присутствии свинца.**

б) При растворении металлического королька в азотной кислоте получается не прозрачный раствор, но белый нерастворимый порошок: **мета-оловянная кислота.** Другой металлический листочек обрабатывают концентрированной соляной кислотой, причем он, если серебро отсутствует, легко растворяется при нагревании. Хлорная ртуть выделяет из соляно-кислого раствора **белый осадок Hg_2Cl_2 : присутствие олова.**

2. Вторую пробу остатка нагревают в калильной трубке (маленькой пробирке) с концентрированной серной кислотой и наблюдают, не мутнеет ли вода от выделяющегося газа.

Помутнение обуславливается присутствием нерастворимых фтористых металлов (CaF_2).

3. Другую пробу остатка нагревают на платиновой проволоке в восстановительном пламени газовой горелки, охлаждают во внутреннем конусе пламени, смачивают разбавленной соляной кислотой (посредством капиллярной трубки), наблюдают, не появляется ли запах H_2S и испытывают подкисленную пробу на ее способность окрашивать пламя. Присутствие сульфатов обнаруживается по сероводородному запаху, а по окрашиванию пламени мы можем решить, имеется ли только барий или смесь его с кальцием и стронцием.

4. Нагревают пробу остатка в шарике фосфорной соли; кремневая кислота и силикаты часто дают кремневый скелет (см. стр. 327).

Но так как эта реакция иногда не происходит, несмотря на присутствие силикатов, то необходимо всегда, в случае отрицательного результата, произвести другую реакцию на кремневую кислоту, а именно по стр. 325 и 326.

5. Шарик фосфорной соли нагревают в восстановительном пламени для реакции на двуокись титана, распознаваемую по фioletовому окрашиванию шарика. Реакция окрашивания протекает скорее, если к шарикку прибавить ничтожное количество олова (станполя). При одновременном же присутствии железа, как это, напр., почти всегда бывает в рутиле и т. п. шарик в восстановительном пламени окрашивается в буро-красный цвет.

6. Присутствие хрома часто узнается по зеленой окраске остатка. Если в испытуемом веществе имеется хромистый железняк, то небольшую пробу сплавляют с содой и селитрой в платиновой спирали (см. стр. 85), причем получают в присутствии хрома желтый сплав, который по растворении в воде и подкислении уксусной кислотой дает с азотнокислым серебром красно-бурый осадок хромовокислого серебра.

7. Если остаток окрашен в черный или серый цвет, его необходимо еще испытать на присутствие углерода. Для этой цели небольшое количество остатка прокалывают на платиновой пластинке, причем масса плавится, оставляя более светлую золу. В сомнительных случаях расплавляют небольшое количество хлорноватокислого калия в пробирке и прибавляют немного остатка. В присутствии углерода появляется заметное тление и вспыхивание вещества. При этой реакции необходимо следить за тем, чтобы в сплав не попали волокна фильтровальной бумаги и т. п. вещества.

8. Кремний и кремнистые соединения (карборунд и т. п.) встречаются редко; они обладают большой устойчивостью по отношению к вышеперечисленным реактивам. В растворимое состояние их можно легко перевести путем сплавления с едким кали в серебряном тигле, при чем выделяется водород.

При растворении сплава в воде и подкислении соляной кислотой осаждаются, особенно при выпаривании, кремневая кислота в виде студня.

Смотри по тому, констатировано ли присутствие одного или нескольких из вышеприведенных тел, применяют один или комбинацию из нескольких методов разложения.

Методы разложения.

(Превращение в растворимое состояние.)

1. **Нерастворимые галогидные соединения** (тут имеются в виду только соединения серебра) разлагаются следующим образом. Массу нагревают до плавления, дают ей охладиться, после чего, облив ее разбавленной серной кислотой, погружают в последнюю кусочек чистого цинка так, чтобы он находился в

соприкосновении с исследуемым веществом. Спустя некоторое время сливают жидкость, содержащую галогеноводородную кислоту вместе с сернокислым цинком, и сохраняют ее для испытания на кислоты (см. стр. 241). Остаток промывают дистиллированной водой и растворяют металлическое серебро в разбавленной азотной кислоте, отфильтровывают от могущих быть в остатке сульфатов, силикатов и пр. и пробуют раствор на серебро осаждением его соляной кислотой.

2. Нерастворимые сульфаты превращаются в растворимое состояние путем сплавления с 4—5-кратным количеством кальцинированной соды или со смесью равных частей углекислых натрия и кальция в платиновом тигле. Тонко измельченное вещество смешивают в платиновом тигле с содой, смесь покрывают тонким слоем соды и, закрыв тигель, сначала нагревают на маленьком пламени, чтобы удалить всегда содержащуюся в соде воду, а затем повышают постепенно температуру до тех пор, пока масса не расплавится, после чего продолжают нагревание в течение $\frac{1}{4}$ часа при той же температуре. Еще накаленный горячий тигель охлаждают быстрым погружением в холодную дистиллированную воду, причем сплав сжимается и легко большею частью отстает от стенок тигля. Сплав до тех пор обрабатывают малым количеством воды на водяной бане, пока он совершенно не распадается и под палочкой не будут уже ощущаться твердые комочки, после чего отделяют жидкость от остатка фильтрованием. В фильтрате находится серная кислота в виде сернокислого натрия, в остатке щелочные земли в виде углекислых солей. Последние промываются несколько раз крепким раствором соды, затем разбавленным 5%-ным раствором соды до исчезновения в промывных водах серной кислоты, и только теперь приступают к промыванию горячей водой до исчезновения щелочной реакции (см. стр. 62). Углекислые соли растворяют в азотной кислоте и раствор исследуется по стр. 63.

3. Кремниевая кислота и силикаты разлагаются сплавлением с 4—6-кратным количеством соды, как это указано на стр. 325.

4. Сернокислый свинец разлагают путем кипячения с концентрированным раствором соды, фильтруют и промывают сначала раствором соды, а затем водой. Сернокислый кальций также легко разлагается при кипячении с раствором соды, сернокислый стронций, хотя и не так легко, но, все-таки, разлагается вполне, напротив, сернокислый барий претерпевает лишь неполное разложение.

5. Мета-оловянная кислота, какой она получается при окислении металлического олова азотной кислотой, легко растворяется путем кипячения с малым количеством концентрированной соляной кислоты и последующей обработкой большим количеством холодной воды (см. стр. 200).

Встречающаяся в природе двуокись олова (оловянный камень), а также и сильно прокаленная метаоловянная кислота не могут быть растворены таким путем, но их легко перевести в раствор по одному из приведенных на стр. 203 способов. Большею частью применяют способ разложения посредством сплавления с содой и серой.

6. Нерастворимые соли фтористоводородной кислоты разлагаются путем выпаривания с концентрированной серной кислотой, причем

дальнейшая обработка образующихся сульфатов производится по способу, указанному в § 2.

7. Двуокись титана разлагается путем сплавления в платиновом тигле с пиросерникоокислым калием (см. стр. 103 и 73), а также посредством сплавления с содой, выщелачиванием сплава холодной водой и обработкой остатка соляной кислотой (см. стр. 105).

8. Окись хрома и хромистый железняк разлагаются путем сплавления с содой в присутствии небольшого количества селитры (см. стр. 85).

9. Нерастворимые комплексные цианистые (синеродистые) соединения вполне и легко разлагаются при кипячении в фарфоровой чашке с едким натром (см. стр. 250).

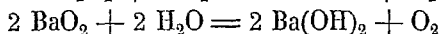
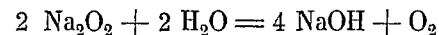
После кипячения с щелочью разбавляют водой и фильтруют. Фильтрат содержит кислоты в виде натриевой соли, а иногда также цинк и алюминий. Поэтому одну часть фильтрата подкисляют уксусной кислотой, пересыщают аммиаком и фильтруют в случае образования осадка $AlOH_3$. К фильтрату же прибавляют сернистого аммония, чтобы выделить в виде сульфида могущий в нем быть цинк.

Кроме нерастворимых соединений, разложению подвергают также и растворимые комплексные цианистые (синеродистые) соединения (железисто-, железо- и кобальтосинеродистые щелочные металлы), выпаривая их с концентрированной серной кислотой (см. стр. 98).

При растворении какого-нибудь вещества, будет ли то в воде или кислотах, наблюдаются часто явления, имеющие громадное значение для дальнейшего хода анализа. Так, на основании окраски и реакции раствора, на основании могущего происходить выделения газов можно прийти к весьма важным заключениям. Сначала вещество пробуют на его растворимость в воде, прибавив приблизительно $\frac{1}{2}$ гр. тонко измельченного вещества, немного холодной воды, причем наблюдают, не выделяется ли газ.

Выделение газа происходит в присутствии:

а) **Перекисей щелочных или щелочно-земельных металлов**, распадающихся частью на гидрат окиси кислород:



Выделяющиеся газы пробуют посредством тлеющей лучины на присутствие кислорода.

В щелочном растворе (красная лакмусовая бумага синее) находится еще неразложившаяся перекись.

Разбавляют раствор сильно водой и осторожно подкисляют, охлаждая серной кислотой; прибавляют несколько кубических сантиметров эфира, затем темного раствора двухромовокислого калия и взбалтывают. Эфирный слой окрашивается в присутствии перекисей (перекиси водорода) в синий цвет. Еще лучше открывается перекись водорода посредством нескольких капель раствора серникоокислого титана. Даже при следах перекиси водорода раствор окрашивается в желтый цвет (см. стр. 44 и 104).

б) **Углеродистых щелочно-земельных металлов** (углеродистого кальция, карбида кальция).

К раствору прибавляют до тех пор соляной кислоты, пока осадок еще образуется, затем слегка нагревают и фильтруют.

Осадок

Фильтрат (может содержать все остальные металлы).

Раствор, который должен содержать на каждые 100 куб. с. 5—10 куб. с. концентрированной кислоты насыщают сероводородом²⁾, разбавляют равным объемом воды, продолжают пропускать еще некоторое время сероводород и фильтруют.

Осадок

Фильтрат (может содержать металлы III и IV группы на-ряду со щелочными металлами).

HgS, черный As₂S₃, желтый
PbS, черный As₂S₅, желтый
Bi₂S₃, бурый Sb₂S₃, оранжевый
CuS, черный Sb₂S₅, оранжевый
CdS, от жел. SnS бурый
до оранжев. SnS₂ желтый

нераствори-
мы в (NH₄)₂S₂
и Na₂S₂⁷⁾

Au₂S₃, черный
PtS₂, черный
MoS₃, бурый
SeS₂, оранжев.
TeS₂, черный

растворимы в (NH₄)₂S₂ и Na₂S₂

Фильтрат кипячением совершенно освобождается от H₂S, прибавляют затем 2 к. с. конц. HNO₃ и выпаривают до небольшого объема. К небольшой части последнего приливают избыток молибденовокислого аммония и слегка нагревают: желтый осадок указывает на присутствие H₂PO₄³⁾. Если при предварительном испытании было констатировано присутствие летучих органических веществ или щавелевой кислоты⁴⁾, то последние должны быть разрушены до реакции на H₂PO₄. Для этой цели фильтрат выпаривается досуха и слабо прокаливается. По охлаждении обрабатывают малым количеством конц. HCl, кипятят, приливают немного воды, фильтруют для отделения от углерода и кремниевой кислоты⁵⁾ и пробуют небольшую часть полученного фильтрата молибденом кислым аммонием на H₂PO₄. Смотри по тому, найдена ли фосфорная кислота или нет, поступают, как указаво под литерами А или В.

Отделение отдельных членов этой группы производится по таблице IX, стр. 354.

AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂, (TlCl)¹⁾
белый

Дальнейшее исследование производится по таблице VIII, стр. 353.

А.		В.	
В отсутствии фосфорной кислоты.		В присутствии фосфорной кислоты.	
<p>Фильтрат разбавляют H_2O приблизительно по до 100 % с., нагревают до кипения, прибавляют NH_3 до щелочной реакции и затем по каплям бесцветного $(NH_4)_2S$ до тех пор, пока не прекратится образование осадка, после чего фильтруют.</p>		<p>Выпаренный досуха фильтрат дважды выпаривается, опять так, досуха, каждый раз с 10 куб. с. конц. HNO_3; затем приливают около 10 куб. с. конц. HNO_3 и постепенно 1 гр. станноля (оловянной фольги), кипятят до получения небольшого объема, смывают в высокий, узкий цилиндр приблизительно 100 % с. воды, оставляют на ночь, затем сифоном отделяют жидкость, свободную от фосфорной кислоты, насыщают H_2S для удаления всегда находящихся в станноле примесей Pb и Cu и т. п. и фильтруют.</p>	
Осадок	Фильтрат	Осадок	Фильтрат
<p>может содерж.</p> <p>FeS, черный NiS, черный CoS, черный MnS, тел. пр. ZnS, белый Al(OH)₃, белый Cr(OH)₃, зелен. UO₂S, бурый Ti(OH)₄, белый</p> <p>Отделение этих металлов друг от друга производится по табл. X, стр. 356.</p>	<p>Может содержать: Ca, Sr, Ba, Mg, щелочи.</p> <p>Раствор концентрируют, приливают HCl, кипятят и фильтруют для отделения выделившейся S, прибавляют NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$, слегка нагревают ¹⁾ и фильтруют.</p>	<p>Осадок</p> <p>содержащий примеси станноля, не принимается во внимание</p>	<p>Фильтрат</p> <p>последуется, как указано под литерой А</p>
	<p>Осадок</p> <p>может содер. $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ } белые</p> <p>Дальнейшая обработка производится по табл. XI, стр. 359.</p>	<p>Фильтрат</p> <p>может содержать Mg и щелочей</p> <p>Открытие Mg и щелочей производится по таблице XII, стр. 360.</p>	

¹⁾ Кроме этого тела HCl может выделить из щелочного раствора: $SiO_2 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot H_2O$, $SbOCl$, Sb_2S_5 , Sb_2S_3 , As_2S_3 , SnS_2 и т. п. Испытание на эти тела производится по табл. IX, стр. 354 ²⁾. См. примечание 1, стр. 350 ³⁾. См. примечание 2, стр. 351 ⁴⁾. См. примечание 3, стр. 351 ⁵⁾. См. примечание 4, стр. 352 ⁶⁾. См. стр. 56, § 2 ⁷⁾. HgS растворяется в Na_2S_2 , но не в $(NH_4)_2S_2$.

Растворение в кислотах лучше всего производится, если остаток, облитый $\frac{1}{2}$ —1 куб. с. концентрированной кислоты (причем следует обращать внимание на могущее произойти выделение газа), прокляпывать и затем разбавить водой для растворения нерастворимых в соляной кислоте хлоридов. Не следует при этом забывать, что висмутовые и сурьмяные соли с большим количеством воды дают нерастворимые основные хлориды, поэтому нельзя приливать слишком много воды.

Если при обработке кислотами остается нерастворимая часть, то последнюю по определению того, к какому классу принадлежат заключающиеся в ней вещества, разлагают, как указано на стр. 345.

II. Открытие металлов (катионов).

Каждый из полученных растворов исследуется отдельно по вышеуказанным таблицам (См. см. стр. 348 и след.).

Примечания к общей таблице для определения и отделения групп.

1. Пропускание сероводорода. Кислый раствор (большую частью 50—100 ж. с.) вливают в Эрленмейеровскую колбу ёмкостью в 300 ж. с. и вставляют в нее каучуковую пробку с двумя отверстиями; через одно проходит под прямым углом загнутая стеклянная трубка, нижний конец которой заканчивается непосредственно у нижней поверхности пробки; через другое отверстие проходит также согнутая под прямым углом трубка, достигающая почти дна колбы. Сначала выдвигают вверх более длинную трубку настолько, чтобы она не погружалась в жидкость, и нагревают последнюю до кипения так, чтобы пар с силой вырывался из обеих трубок. После этого более длинную трубку соединяют с H_2S аппаратом Киппа ¹⁾ посредством уже выполненной H_2S каучуковой трубки, длиной в $\frac{1}{2}$ м., и пропускают сильную струю H_2S через прибор, удаляют пламя и закрывают короткую стеклянную трубку при помощи короткой каучуковой трубки, в которую вставлена стеклянная палочка, всовывают длинную трубку в жидкость, несколько минут взбалтывают и дают затем жидкости немного охладиться. После этого открывают короткую трубку, закрывают край Кипповского аппарата, вынимают пробку и вливают в колбу равный объем холодной дистиллированной воды ²⁾, опять закрывают пробкой, снова пропускают сильный ток H_2S , закрывают короткую трубку и старательно взбалтывают в течение 2—3 минут, по истечении которых осаждение закончено, и осадок может быть тотчас отфильтрован ³⁾.

Когда предварительное испытание обнаруживает присутствие окисляющих веществ (см. стр. 6, § 3) или мышьяковой кислоты, их целесообразно, до пропускания H_2S , восстановить сернистой кислотой. Для этой цели в Эрленмейеровскую колбу вливают слабо подкисленный серной или соляной кислотой, по возможности, концентрированный

¹⁾ H_2S никогда не следует пропускать из аппарата непосредственно в исследуемую жидкость, но он должен предварительно проходить через промывалку с водой и затем через хлоркальциевую трубку, заполненную ватой. Назначение последней — удерживать пыль и частички жидкости, увлекаемые из промывалки.

²⁾ См. стр. 164. Отделение Hg , Pb и т. д. от предыдущих групп.

³⁾ См. также *Grübe B. B.* 31, стр. 2981 (1898).

раствор ¹⁾, приливают 100 ж. с. дистиллированной воды, насыщенной SO₂ и, снабдив предварительно колбу пробкой с вышеуказанными двумя трубками, кипятят в течение 1/4 часа, затем быстро вливают 10 ж. с. концентрированной соляной кислоты и продолжают кипячение при одновременном пропускании угольной кислоты до тех пор, пока не будет удален весь избыток SO₂ ²⁾, после этого заменяют CO₂-аппарат H₂S-аппаратом, и поступают, как уже выше было описано ³⁾. Такой способ имеет свои преимущества, так как дает возможность получить осадок без свободной серы.

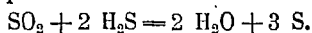
2. Испытание на H₃PO₄ здесь не должно быть пропущено. Как видно из таблицы, металлы III группы отделяют от металлов IV группы путем осаждения аммиаком и сернистым аммонием. Если бы в кислом растворе, кроме Ca, Sr, Ba, Mg, были еще фосфорная или щавелевая кислоты, то от прибавления аммиака выпали бы фосфорнокислые Ca, Sr, Ba и Mg вместе с щавелевокислыми Ca, Sr и Ba (см. стр. 58) и таким образом они попали бы в III группу, при исследовании которой на них не производят испытания.

Поэтому фосфорную кислоту необходимо выделить путем выпаривания с оловянной и азотной кислотой, как это указано в таблице (см. также стр. 297), до осаждения аммиаком и сернистым аммонием. При отсутствии хрома фосфорную кислоту можно часто отделить в виде основного фосфорнокислого железа (см. стр. 295).

3. Присутствие щавелевой кислоты узнается большею частью при предварительном испытании, а именно при нагревании с концентрированной H₂SO₄, причем выделяется горючий газ СО. Но так как муравьинокислые соли и другие органические вещества при нагревании с концентрированной серной кислотой выделяют окись углерода, то на основании появления СО нельзя еще заключить с уверенностью о присутствии щавелевой кислоты, а лишь о возможном ее присутствии. Часто, однако, СО при предварительном испытании не может быть распознана, напр., в присутствии большого количества хлористых металлов или других солей, которые при нагревании с концентрированной H₂SO₄ выделяют газы или пары, не поддерживающие горения. СО в этом случае не будет гореть. Если при предварительном испытании СО не будет открыта и не произойдет никакого обугливания, то на щавелевую кислоту пробуют первоначальное вещество следующим образом: к небольшому количеству вещества в фарфоровой чашке прибавляют крепкий раствор соды до сильно-щелочной реакции, кипятят и фильтруют. Фильтрат подкисляют уксусной кислотой, кипятят для удале-

¹⁾ SO₂ в очень кислых растворах лишь весьма неполно восстанавливает соли окиси железа. Поэтому в присутствии солей окиси железа к раствору приливают аммиак до образования исчезающего осадка и лишь после этого прибавляют воду, насыщенную SO₂ или, что еще лучше, пропускают в раствор SO₂-газ, который готовят, по стр. 271, из кислого сернистоокислого натрия и концентрированной серной кислоты.

²⁾ Удаление SO₂ необходимо, потому что, в противном случае, при пропускании H₂S выделится сера:



³⁾ В присутствии солей Pb, Ba или Sr последние при пропускании SO₂ превращаются в сернокислые соли и таковыми выделяются. В этом случае раствор фильтруют до пропускания H₂S и остаток исследуют отдельно (см. стр. 345).

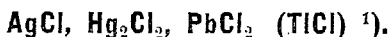
ния CO_2 , затем прибавляют хлористого кальция и аммиака и снова подкисляют уксусной кислотой: белый нерастворимый в уксусной кислоте осадок указывает на присутствие щавелевой кислоты.

4. Появление обугливания и пригорелых паров при накаливании первоначального вещества в калильной трубке указывает на присутствие нелетучих органических веществ, как: вишней и лимонной кислот, сахара, крахмала и т. п. тел, которые препятствуют осаждению алюминия, хрома и т. д. аммиаком и сернистым аммонием (см. стр. 73). Поэтому тела эти должны быть разрушены путем прокалывания. После прокалывания извлекают образовавшиеся карбонаты или окислы концентрированной соляной кислотой и фильтруют. При этом почти всегда остается черный осадок угля, который тщательно промывают водой, сушат и накачивают до полного сгорания углерода, причем часто остается нерастворимая в соляной кислоте смесь окислов Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 с SiO_2 . Эта смесь исследуется отдельно. Для ее растворения ее подвергают сплавлению с пироксернокислым калнем (см. стр. 73). Металлические окислы переходят в раствор, между тем как SiO_2 остается нерастворенной и открывается по стр. 325 и 344 § 4.

Таблица VIII.

Исследование группы I.

Осадок, выделенный HCl , может содержать:



Его промывают холодной водой, затем кипятят с небольшим количеством воды и фильтруют горячим.

Остаток

Раствор

Может содержать AgCl , Hg_2Cl_2 и еще PbCl_2 . Промывают кипящей водой до полного удаления PbCl_2 и остаток обрабатывают на фильтре NH_3 ²⁾ .		Если было много свинца, то при охлаждении выделяются блестящие иголки PbCl_2 . При малом количестве свинца PbCl_2 не выделяется.
Остаток	Раствор	
$\text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg}$ черный цвет-признак Hg_2 .	содержит AgNH_2Cl Подкисляют HNO_3 ; белый творожистый осадок AgCl указывает на присутствие Ag .	И в том и в другом случае к раствору прибавляют $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; желтый осадок PbCrO_4 указывает на присутствие Pb .

¹⁾ Присутствие таллия констатируют сухим путем (окрашивает пламя в зеленый цвет); см. приложение.

²⁾ См. стр. 220, 1-е подстрочное примечание.

Примечания к таблице VIII.

Если первоначальный раствор имеет щелочную реакцию (окрашивание в красный цвет фенолфталеина), то в нем не могут находиться члены I группы ¹⁾, но он может, все-таки, во многих случаях давать с соляной кислотой осадок, который, понятно, исследуется не по VII таблице, а по специальным методам.

Так, растворы растворимого стекла от прибавления хлористоводородной, а также азотной и серной кислот дают белый, студенистый осадок кремнекислоты. Вольфрамовокислые щелочи дают на холоду белый, аморфный, а при нагревании — желтоватый осадок вольфрамовой кислоты (см. Вольфрам).

Сульфосоли мышьяка, сурьмы и олова разлагаются кислотами, выделяя желтые осадки (сернистого мышьяка, сурьмы и олова), нерастворимые в разбавленных кислотах.

Растворы растворимого стекла освобождаются от кремнекислоты, как указано на стр. 323, посредством выпаривания с кислотой, и полученный при этом фильтрат исследуется на металлы обыкновенным путем.

Точно так же поступают с растворами вольфрамовокислых щелочей: при этом вольфрамовая кислота остается нерастворенной, а металлы переходят в раствор.

В присутствии сульфосолей раствор разлагают разбавленной кислотой, фильтруют и исследуют осадок по таблице IX, а раствор на щелочные земли и щелочные металлы — по таблицам XI и XII.

Только в присутствии нелетучих органических кислот, сахара и т. п. раствор необходимо еще исследовать на присутствие алюминия и титана (См. стр. 73 и 104).

¹⁾ В присутствии свободного аммиака или диаминного калня щелочной раствор может содержать серебро, а в присутствии KOH или NaOH — свинец.

Свеже-осажденные сульфиды тщательно промываются сероводородной водой, жидкость, по возможности, вполне отсасывается посредством водяного паса, осадок переносится в фарфоровую чашку, обливаема желтым $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2^{1)}$, при постоянном помешивании умеренно нагревается несколько минут [следует избегать продолжительного кипячения (см. стр. 188)] и затем фильтруется.

Остаток может содержать: HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS .

Сначала промывают водой, содержащей сернистый аммоний, затем сероводородной водой, отсасывают жидкость, обрабатывают в фарфоровой чашке азотной кислотой (уд. в. 1:2) и нагревают; растворяются все сульфиды, за исключением HgS . Фильтруют и промывают водой.

Раствор $[\text{AsS}_4(\text{NH}_4)_2, \text{SbS}_4(\text{NH}_4)_2, \text{SnS}_2(\text{NH}_4)_2]$.
Сильно разбавляют раствор водой и приливают HCl до кислой реакции, кипятят, дают вылавшим сульфидам осадиться, жидкость сливают, фильтруют и промывают осадок.

Для разделения сернистых соединений мышьяка, сурьмы, олова применяют один из нижеследующих способов.

1. Кипятят остаток, всегда содержащий значительные примеси серы, с конц. HCl (1:1), пока не прекратится выделение H_2S , и затем фильтруют.

Остаток
 HgS .

Растворяют в царской водке, выпаривают почти досуха, приливают воды и фильтруют для отделения серы.

К фильтрату прибавляют хлористого олова; белый осадок Hg_2Cl_2 , делающийся серым от дальнейшего прибавления SnCl_2 .

Раствор $(\text{PbNO}_3)_2, \text{Cu}(\text{NO}_3)_2, \text{Bi}(\text{NO}_3)_3, \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

Выпаривают до небольшого объема, прибавляют несколько кубических сантиметров разбавленной H_2SO_4 ²⁾ и выпаривают до удаления паров серной кислоты; разбавив по охлаждению небольшим количеством воды ³⁾, фильтруют.

Остаток
 PbSO_4 .

Появление белого осадка PbSO_4 указывает на присутствие Pb . Контрольная реакция производится на обугленной с содой палочке.

Раствор $[\text{CuSO}_4, \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3, \text{CdSO}_4]$
Пересыщают раствор NH_3 и фильтруют:

Остаток BiSO_4OH .

Белый осадок BiSO_4OH при правильной работе ⁴⁾ служит признаком Bi . Присутствие висмута контролируют, для чего осадок промывают,

Раствор

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$,
 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4$,

Синий окраска раствора характерна для Cu . Прибавляют KCN до обесцвечивания и пропускают H_2S .

Остаток $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{S}$.

Остаток вместе с фильтром обрабатывают в закрытом стакане дымящейся HNO_3 до полного растворения бурых паров, затем выпаривают до небольшого объема, приливают избыток NH_3 и, прибавив MgCl_2 , сильно перемешивают. В присутствии большого количества As тотчас образуется белый кристаллический осадок $\text{AsO}_4(\text{NH}_4)\text{Mg} + \text{aq}$.

При малом количестве мышьяка осадок образуется лишь после длительного стояния. Если в течение 12 часов осадок не образуется, то заключают об отсутствии мышьяка.

* Раствор $\text{SbCl}_3, \text{SnCl}_4$.

Раствор концентрируют до небольшого объема, несколько капель его переносят на платиновую пластинку и в жидкость кладут кусочек чистой цинковой пластинки, но так, чтобы последняя касалась платины. Через несколько секунд Zn удаляют и наблюдают, не образовалось ли нерастворимое в HCl черное пятно. Последнее указывает на присутствие сурьмы. После этого дают цинку опять реагировать до тех пор, пока почти совсем не прекратится выделение водорода, затем тщательно смывают дистиллированной водой, не отделяя цинка от платины. После промывки водой цинк удаляют, стирая о платиновую пластинку моющее припасты к цинку олово, растворяют пятно в 1 капле конц. HCl , раствор переносят в пробирку, прибавив к нему каплю HgCl_2 . Образование белого или серого осадка — признак олова.

указывает на присутствие Hg.

Коккий металлический королек, растворяющийся в азотной кислоте, указывает на Pb.

растворяют в малом количестве HCl и к солянокислому раствору приливают щелочного раствора стаинита калия.

Черный осадок (металлический Bi) указывает на присутствие Bi.

желтый осадок—признак Cd.

Присутствие последнего контролируют еще реакцией в пламени.

Для этой цели небольшое количество отфильтрованного и промытого осадка на асбестовой нитке обжигается в верхнем окислительном пламени, чтобы получить окисный налет на фарфоровой чашке (стр. 163).

Если бурый налет при смачивании раствором AgNO₃ делается сине-черным, то заключают о присутствии Sb.

2) Смесь 3 сульфидов с серой нагревают с раствором углекислого аммония и затем фильтруют:

Остаток Sb₂S₃, SnS₂, S.

Растворяют в концен. HCl и обрабатывают, как указано при описании 1-го способа под *).

Раствор

[AsS₄(NH₄)₃ + AsSO₃(NH₄)₃]

Подкисляют HCl, причем осаждается желтый сернистый мышьяк, указывающий на присутствие мышьяка. Чтобы еще более быть уверенным в присутствии мышьяка, сульфид превращают посредством дымящейся HNO₃ в мышьяковую кислоту, как указано под цифрой 1, и осаждают ее в виде Mg(NH₄)O₄As. Превращение сернистого мышьяка в мышьяковую кислоту еще лучше уда-тся путем растворения его в растворе перекиси водорода, содержащем аммиак (см. стр. 209). Для большей уверенности магниевый осадок пробуют еще сухим путем, производя окисный налет на фарфоровой чашке (стр. 184) и обрабатывая его AgNO₃ и H₂N. Желтый налет — признак мышьяка.

¹⁾ Пользуются желтым сернистым аммонием, потому что могущее присутствовать SnS в бесцветном сернистом аммонии не растворяется (см. олово, стр. 195 ²⁾). В присутствии большого количества Pb разбавленная H₂SO₄, прибавленная к азотнокислому раствору, тотчас выделит белый осадок сернокислого свинца. При малом количестве Pb осадок образуется лишь по удалении HNO₃ путем выпаривания с H₂SO₄ и по разбавлении малым количеством воды (стр. 149 ³⁾). Большое количество воды осаждало бы Bi в виде основной сернокислой соли (стр. 151 ⁴⁾). Часто здесь образуется белый или бурый осадок Al(OH)₃ или Fe(OH)₃, если первоначальное вещество содержало эти тела и если H₂S-осадок был недостаточно промыт ⁵⁾. В присутствии золота, платины и большого количества олова сульфиды этих металлов приемыши к сернистой ртути. Заподозрив присутствие этих веществ, испытывают лишь небольшую часть осадка по таблице на ртуть, большую же часть употребляют для испытания на золото, платину, олово и свинец (который, в виде сернокислой соли, может образоваться из сернистого свинца при обработке H₂S-остатка в азотной кислоте вследствие окисления). Для этого хорошо промытый осадок высушивают и сплавляют в фарфоровом тигле со смесью из 1 части соды и 1 части цианистого калия, причем Au, Pt, Sn и Pb восстанавлиются до металла. Слав обрабатывают водой, а оставшийся металл — азотной кислотой и раствор испытывают серной кислотой на Pb. Остаток после обработки азотной кислотой нагревают с концентрированной соляной кислотой, сливают раствор и пробуют последний посредством HgCl₂ на Sn. Могущий еще оставаться серый осадок растворяют в царской водке и испытывают на золото и платину, прибавив к раствору хлористого аммония, выпарив досуха на водяной бане и обработав остаток небольшим количеством воды. Желтый кристаллический осадок [PtCl₃](NH₄)₂ указывает на Pt. Отфильтрованный от этого последнего раствор кипятят с FeSO₄, фильтруют и испытывают осадок посредством обугленной с содой палочки на золото (см. стр. 211).

Осадок, образованный аммиаком и сернистым аммонием в присутствии нашатыря, четыре раза промывается водой, содержащей $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, затем трижды чистой водой, после чего обрабатывается при постоянном помешивании в фарфоровой чашке холодной двухнормальной соляной кислотой до тех пор, пока не прекратится выделение H_2S и, наконец, фильтруется:

Остаток CoS , NiS .Раствор FeCl_2 , AlCl_3 , CrCl_3 , UO_2Cl_2 , MnCl_2 , ZnCl_2 (Следы NiCl_2)]

Хорошо промытый остаток пробуют на кобальт, для чего небольшое количество остатка нагревают в шарике буры: синий шарик указывает на Co . Для реакции на никкель растворяют небольшую часть остатка в нескольких каплях царской водки, выпаривают досуха, растворяют в малом количестве воды, прибавляют по каплям KCN до полного растворения образовавшегося осадка, приливают 2—3 ж. с. едкого натра и пропускают через холод. раствор хлор (см. стр. 122). В присутствии никкеля образуется спустя несколько минут черный осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

NB. Если при испытании на Co шарик окрасился в бурый цвет, то этим было доказано присутствие Ni : дальнейшее испытание на него излишне. Но могут все-таки быть незначительные количества Co . Для того, чтобы их констатировать, растворяют большее количество осадка в царской водке, выпаривают досуха, растворяют в возможно малом количестве H_2O , приливают концентрированного раствора

Выпаривают до небольшого объема, окисляют 1—2 к. с. конц. HNO_3 , прибавляют NaOH до сильно щелочной реакции, кипятят и фильтруют:

Остаток $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, \text{следы } \text{Ni}(\text{OH})_2]$. Раствор $[\text{Al}(\text{ONa})_3, \text{Zn}(\text{ONa})_2]$.

Осадок, промытый горячей водой, растворяют, по возможности, в малом количестве конц. HCl , разбавляют небольшим количеством горячей H_2O и кипятят несколько минут¹⁾; прибавляют 10 к. с. раствора хлористого аммония, кипятят и во время кипячения прибавляют NH_3 в небольшом избытке и фильтруют, по возможности, скоро:

Остаток $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2]$.

Раствор MnCl_2 и следы NiCl_2 .

Растворяют в возможно малом количестве конц. HCl ; прибавляют много углекислого аммония, нагревают до начала кипения (но не больше) и фильтруют:

Остаток $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3]$.

Раствор $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{NH}_4)_4$

Реакция на железо: Растворяют небольшую часть остатка в нескольких каплях HCl , разбавляют H_2O и прибавляют несколько капель раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: темносиний осадок берлинской лазури указывает на присутствие Fe^{2+} .

Реакция на хром. Сплавляют другую часть остатка с содой и селитрой в платиновой

Подкисляют HCl и прибавляют железистосинеродистого калия: бурый осадок или бурая окраска указывает на при-

Прибавляют, в случае присутствия Ni , несколько капель раствора цианистого калия, затем $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и кипятят: телесного цвета осадок MnS указывает на присутствие Mn . Присутствие Mn констатируют еще путем сплавления на платиновой пластинке небольшой порции с содой и селитрой:

Подкисляют HCl , прибавляют NH_3 в избытке и фильтруют:

Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$

Раствор $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$

Белый студенистый осадок указывает на присутствие Al . Присутствие его еще констатируют реакцией образования Тенаровой сини. (стр. 74).

Подкисляют уксусной кислотой и пропускают H_2S . Белый осадок ZnS указывает на присутствие Zn . Присутствие его констатируют еще реакцией образования Ринмановой зелени (см. таблицу II, стр. 134).

азотнокислого калия, подкисляют уксусной кислотой и оставляют на 12 часов. Желтый кристаллический осадок $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$ указывает на присутствие Co (см. стр. 127).

Еще лучше реакция на кобальт по Фогелю. Раствор нейтрализуют Na_2CO_3 до появления остающейся мути, прибавляют много роданистого аммония (1:5), приливают амилового алкоголя и равное по объему количество эфира и взбалтывают. Синее окрашивание алкогольно-эфирного слоя указывает на присутствие Co (см. стр. 127).

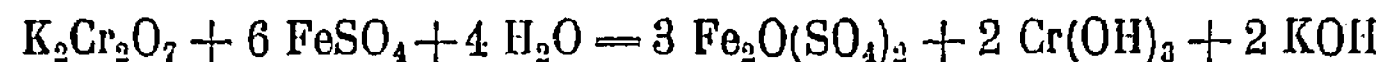
спиралл. По охлаждении сплав раздавливают на фарфоровой тарелке пестиком, растворяют в нескольких каплях воды, подкисляют уксусной кислотой, прибавляют каплю азотнокислого серебра: красный осадок хромовокислого серебра указывает на присутствие Cr .

сутствие U .

Зеленый сплав, растворяющийся в воде с зеленой окраской, переходящей в красный цвет от прибавления уксусной кислоты, служит признаком Mn .

¹⁾ Кипячение имеет целью превращение высших соединений хлористого марганца в низшие. Без кипячения большая часть марганца (а иногда и весь) могла бы иногда переходить в осадок, образуемый аммиаком. См. отношение солей закиси марганца к KOH и NH_3 (стр. 110 и 111).

²⁾ Чтобы определить, находится ли железо в первоначальном веществе в виде солей закиси или окиси, пробуют водный или солянокислый раствор первоначального вещества железисто-или железосинеродистым калием (см. стр. 91 и 95). Но часто невозможно решить, в какой форме было железо в первоначальном веществе, потому что возможны превращения при растворении. Если бы, напр., исследованию подлежала смесь из твердой сернокислой закиси железа и большого количества двухромовокислого калия, то при обработке смеси водою в раствор перешло бы только одно из этих тел (которые, сами по себе, растворимы), а именно избыток бихромата калия, все железо же в виде основной сернокислой окиси и часть хрома в виде гидрата окиси хрома остались бы нерастворимы:



При обработке этой массы разбавленной HCl все перешло бы в раствор, но последний содержал бы: хлорное железо, хлорный хром и двухромовокислый калий.

Второй пример. Предположим смесь, состоящую из большого количества хлористого олова и малого количества хлорного железа. При растворении смеси в HCl получился бы раствор, содержащий хлористое железо, хлорное и хлористое олово.

Осадок, полученный от NH_3 и $(NH_4)_2S$ в присутствии NH_4Cl , четыре раза промывают водой, содержащей $(NH_4)_2S$, затем три раза чистой водой, после чего обрабатывают при постоянном помешивании в фарфоровой чашке холодной двуноормальной соляной кислотой до тех пор, пока не прекратится выделение H_2S , и фильтруют:

Остаток CoS , NiS Раствор $[FeCl_3, AlCl_3, CrCl_3, UO_2Cl_2, MnCl_2, ZnCl_2]$ и следы $NiCl_2$

Обрабатывается по табл. XA, стр. 356.

Кипятят до полного исчезновения H_2S , приливают избыток бромной воды, кипятят для удаления избытка брома, раствор переливают в небольшую эрленмейер вскую колбу, почти нейтрализуют холодной жидкостью Na_2CO_3 , прибавляют взмученный в воде углекислый барий, хорошо взбалтывают, закупоривают колбу пробкой и дают осесть. Приблизительно через час сливают с осадка жидкость через фильтр:

Раствор $[MnCl_2, ZnCl_2, \text{следы } NiCl_2 \text{ и } BaCl_2]$.Остаток $[Fe(OH)_3, Cr(OH)_3, Al(OH)_3, [UO_2(CO_3)_3]Ba_2]$.

Приливают при нагревании разбавленной H_2SO_4 до полного осаждения бария и отфильтровывают $BaSO_4$.

К свободному теперь от Ba раствору прибавляют $NaOH$ до сильно-щелочной реакции, слегка нагревают и фильтруют:

Остаток $Mn(OH)_2$ Раствор
следы $Ni(OH)_2$ $Zn(ONa_2)$

Промывают водой до тех пор, пока фильтрат не будет уже давать осадка с $(NH_4)_2S$, растворяют в малом количестве разбавленной HCl , осаждают Ba при кипячении разбавленной H_2SO_4 в виде $BaSO_4$ и фильтруют:

Фильтрат, свободный от Ba , выпаривают до небольшого объема, прибавляют избыток углекислого аммония, нагревают до начала кипения, прибавляют немного NH_3 и фильтруют:

Остаток $[Fe(OH)_3, Cr(OH)_3, Al(OH)_3]$ Раствор $[UO_2(CO_3)_3](NH_4)_4^1$

Растворяют в HCl , кипятят, нейтрализуют NH_3 и, если Ni был найден, прибавляют несколько капель раствора KCN и затем $(NH_4)_2S$; кипятят: телесного цвета осадок признак Mn . Контролируют посредством сплавления с содой и селитрой. См. табл. XA.

Раствор подкисляют уксусной кислотой и пропускают H_2S ; белый осадок к ZnS служит признаком Zn . Убеждаются еще реакцией образования Ринмановой зелени. См. табл. XA.

Растворяют в небольшом количестве разбавленной H_2SO_4 и несколько капель полученного раствора пробуют на Fe посредством $K_4Fe(CN)_6$: берлинская лазурь показывает Fe . К остальному раствору приливают крепкого раствора $NaOH$ до заметной щелочной реакции, прибавляют затем несколько кристаллов марганцовокислого калия и кипятят. При этом хром окисляется в хромовокислый натрий с выделением перекиси марганца. К горячему, заметно окрашенному в фиолетовый цвет, раствору прибавляют по каплям абсолютного алкоголя до исчезновения фиолетовой окраски, разбавляют немного водой и фильтруют.

Остаток

Раствор $[Na_2CrO_4, Al(ONa)_3]$

$Fe(OH)_3$ и $MnO(OH)_2$ остаются без внимания.

Желтый фильтрат осторожно подкисляют разбавленной H_2SO_4 , прибавляют NH_3 до щелочной реакции и фильтруют:

Остаток $Al(OH)_3$ Раствор Na_2CrO_4

Белый осадок указывают на Al . Промывают и контролируют реакцией образования Тенаровой сини.

Желтый раствор разделяется на две части. Одну из них подкисляют уксусной кислотой и в растворе прибавляют азотнокислое серебро: красноватый осадок $AgCrO_4$ показывает Cr . Ко второй части раствора, подкисленной разбавленной H_2SO_4 , прибавляют 2—3 ж. с. эфира, не содержащего алкоголя, затем избыток раствора перекиси водорода и взбалтывают: синее окрашивание эфира указывает на присутствие Cr .

Подкисляют HCl и прибавляют $K_4Fe(CN)_6$. Красноватый осадок указывает на присутствие U .

¹⁾ Раствор содержит всегда немного хрома, что не мешает, однако, открытию урана.

Таблица XI.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРУППЫ IV¹⁾.

Осадок, образованный углекислым аммонием и аммиаком, старательно промывается горячей водой, растворяется в возможно малом количестве разбавленной HNO_3 и осторожно выпаривается досуха в фарфоровом тигле. (Накаливание остатка должно быть безусловно избегаемо.) Небольшую часть сухого остатка растворяют в возможно малом количестве воды, отфильтровывают от волокон фильтра и к фильтрату прибавляют прозрачного раствора гипса.

- a) Осадок не образуется: отсутствие Ba и Sr, присутствие Ca.
 - b) Осадок постепенно образуется: отсутствие Ba, присутствие Sr и вероятно также Ca.
 - c) Осадок тотчас образуется: присутствие Ba и вероятно также Sr и Ca.
- Если от раствора гипса осадок не образуется, то присутствует только Ca, дальнейшее исследование излишне. При появлении осадка последний должен быть исследован по следующим методам:

A. Вполне высушенные азотнокислые соли обрабатывают несколькими каплями абсолютного алкоголя, перемешивают, алкогольный раствор сливают через фильтр, смоченный абсолютным алкоголем, и собирают фильтрат в маленьком фарфоровом тигле:

Остаток $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ и немного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Раствор $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$
со следами $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Обливают 3—4 раза 2—3 ж. с. абсолютного алкоголя, декантируя каждый раз, чтобы удалить весь $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Остаток, освобожденный от Ca, обливают 3 ж. с. конц. HCl , выпаривают досуха и повторяют эту операцию еще раз. Полученные таким образом высушенные хлориды обрабатывают несколькими каплями 95%-ного алкоголя, нагревают и декантируют через смоченный 95%-ным алкоголем фильтр.

Выпаривают алкоголь и остаток, прокаленный на платиновой проволоке и смоченный HCl , исследуют в пламени.

Остаток (BaCl_2) и немного SrCl_2

Раствор SrCl_2

Оставшийся SrCl_2 удаляют многократным декантированием 95%-ным алкоголем и пробуют остаток в пламени: желто-зеленое пламя указывает на Ba. Остальную часть остатка растворяют в малом количестве воды и к раствору прибавляют $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и уксуснокислого натрия: желтый осадок BaCrO_4 служит признаком присутствия Ba.

Выпаривают алкогольный раствор и остаток пробуют в пламени:

Карминово-красный цвет пламени указывает на Sr.

Контролируют путем спектроскопического исследования (см. спектральн. таблицу).

Кирпично красное пламя характерно для Ca. Контролируют исследованием пламени в спектрокопе (см. спектральн. таблицу).

B. Высушенные азотнокислые соли обрабатывают $\frac{1}{2}$ ж. с. конц. HNO_3 , тщательно перемешивают стеклянной палочкой и фильтруют через небольшой азбестовой фильтр, пользуясь водяным насосом:

Остаток $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$.

Раствор $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$.

Промывают многократно конц. HNO_3 для удаления всего $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, растворяют остаток в небольшом количестве воды, выпаривают досуха, прибавляют несколько кубических сантиметров конц. HCl и выпаривают снова (трижды повторяют эту операцию), чтобы превратить нитраты в хлориды. Высушенные хлориды обливают $\frac{1}{2}$ —1 ж. с. конц. HCl и в два раза меньшим количеством 95%-ного алкоголя, нагревают и фильтруют через азбестовый фильтр:

Остаток BaCl_2

Раствор SrCl_2

Многократно промывают 95%-ным алкоголем и пробуют остаток, как указано под литерой A.

Выпаривают досуха и пробуют, как указано под литерой A.

Выпаривают досуха и пробуют, как указано под литерой A.

¹⁾ См. мое примечание на стр. 64.

Фильтрат от осадка, образованного $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ может содержать Mg и щелочи вместе с большим количеством аммонийных солей. Выпаривают досуха, слегка прокалывают, чтобы удалить аммонийные соли, растворяют в возможно малом количестве разбавленной HCl , отфильтровывают от выделившегося углерода (см. стр. 55), разделяют раствор на две части, одну из которых пробуют на Mg, а другую на K и Na.

Проба на Mg

К меньшей части солянокислого раствора приливают немного NH_3 и прибавляют, в случае образования осадка, еще NH_4Cl до тех пор, пока осадок снова не растворится, после чего прибавляют фосфорнокислого натрия, перемешивают и сильно пересыщают аммиаком: белый кристаллический осадок указывает на присутствие Mg.

Проба на K и Na

К большей части солянокислого раствора, освобожденного от аммонийной соли и содержащего магний¹⁾, осторожно приливают в фарфоровой чашке хлористого бария для превращения имеющихся сульфатов в хлориды, затем прибавляют, не отфильтровывая образующегося серповидного бария, баритовой воды до сильно-щелочной реакции, кипятят и фильтруют:

Остаток $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и
могущий быть BaSO_4

Раствор $[\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{BaCl}_2]$

Осадок не подлежит исследованию.

Прибавляют углекислого аммония и аммиака, нагревают до превращения в кристаллическое состояние выделившегося BaCO_3 и фильтруют. Фильтрат, содержащий всегда еще небольшие количества бария, снова выпаривают досуха, удаляют аммонийную соль, остаток растворяют в малом количестве воды, прибавляют несколько капель углекислого аммония и аммиака, нагревают и фильтруют. Свободный теперь от бария фильтрат выпаривают досуха, удаляют незначительные количества аммонийных солей путем слабого прокалывания и пробуют небольшую порцию остатка на способность последнего окрашивать пламя.

*а) Фиолетовая окраска пламени указывает на присутствие калия и отсутствие натрия.

б) Если пламя окрашено продолжительное время в желтый цвет, то заключают о присутствии натрия. Наблюдают через кафельное стекло: пламя кажется окрашенным в розовый цвет, если имеется также и калий. Оставшуюся часть остатка растворяют в малом количестве воды, отфильтровывают от выделившегося углерода, делят раствор на две части и пробуют одну часть на калий, а другую на натрий.

Проба на калий.

1. H_2PtCl_6 дает желтый кристаллический осадок K_2PtCl_6 .
2. Винная кислота в присутствии уксуснокислого натрия дает белый кристаллический осадок $\text{KHC}_4\text{O}_6\text{H}_4$. К.

Проба на натрий

$\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ дает белый кристаллический осадок Na.

*) Если Mg отсутствует, то раствор, конечно, не обрабатывают хлористым барием и баритовой водой. Тогда поступают, как указано при *.

III. Открытие отрицательных элементов (анионов).

Открытие кислот (анионов) производится всегда после открытия металлов (катионов), так как уже на основании предварительного испытания (нагревание в калильной трубке одного только вещества и нагревание его с разбавленной и концентрированной серной кислотой), а также на основании растворимости и всего хода анализа можно сделать заключение о **присутствии** или **отсутствии** многих кислот.

Чтобы избежать побочных реакций при испытании на кислоты, пользуются только нейтральными солями щелочных металлов.

Приготовление раствора для испытания на кислоты.

При этом могут быть два случая:

A. Первоначальное вещество не содержит тяжелых металлов.

а) Оно растворяется в воде.

Определяют реакцию раствора лакмусовой бумагой.

Щелочная реакция присуща цинкстым и азотнокислым щелочным металлам¹⁾, борнокислым солям, триметаллическим солям фосфорной кислоты, сернистым щелочам, сульфосолям щелочей, щелочным солям кремневой кислоты и некоторым другим.

Кислой реакцией обладают многие кислые соли.

Полученный раствор делят на две части. Если раствор нейтрален, его непосредственно исследуют на кислоты; при щелочной реакции одну половину раствора точно нейтрализуют уксусной кислотой, а другую—азотной²⁾; кислый раствор нейтрализуют раствором соды.

б) Вещество очень трудно растворяется или совсем не растворяется в воде, но легко в разбавленных кислотах.

В данном случае могут быть кислоты только III и IV групп.

Твердое вещество обрабатывают небольшим количеством концентрированного раствора соды, кипятят и фильтруют. Фильтрат содержит все кислоты в виде натриевых солей, за исключением фосфорной кислоты, присутствие которой узнается уже при испытании на металлы.

Полученный раствор нейтрализуется разбавленной азотной кислотой.

в) Вещество не растворяется ни в воде, ни в разбавленных кислотах.

¹⁾ Чистые азотнокислые щелочи не имеют щелочной реакции. Щелочная реакция продажной соли зависит от присутствия окиси щелочного металла или силиката.

²⁾ При этом сульфосоли, силикаты, цинкаты, станниты, станнаты, алюминаты, молибдаты, вольфраматы и т. п. дают осадки. В таких случаях осадки исследуют по А, стр. 334, фильтраты по таблице XIII.

Могут быть: BaSO_4 , SrSO_4 , (CaSO_4) , CaF_2 , силикаты, которые часто содержат H_3PO_4 , HBO_2 , H_2SO_4 , HF и HCl .

Переводят в раствор, сплавляя с содой в платиновом тигле, выщелачивают водой и после нейтрализации пробуют водный раствор на кислоты.

Если вещество отчасти растворимо в воде и в кислотах, то выщелачивают сначала водой, затем раствором соды, а остаток сплавляют с содой, выщелачивают сплав водою и исследуют все три раствора в отдельности.

В. Вещество содержит тяжелые металлы.

а) Оно растворимо в воде или разбавленных кислотах и не содержит нелетучих органических веществ (никакого обугливания в калильной трубке).

К твердому веществу прибавляют концентрированного раствора соды до слабо-щелочной реакции, кипятят и фильтруют. В присутствии аммонийных солей кипячение продолжают до исчезновения аммиачного запаха и только после этого фильтруют.

Полученный раствор делят на две части и одну из них нейтрализуют уксусной кислотой, а другую — азотной.

б) Вещество растворимо в воде или разбавленных кислотах и содержит нелетучие органические тела. Если обнаружено присутствие металлов H_2S - и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -групп, то в слабо-кислый раствор пропускают H_2S до насыщения, фильтруют, прибавляют к фильтрату аммиака до слабо-щелочной реакции, фильтруют, выпаривают, прибавив немного уксусной кислоты, до небольшого объема, отфильтровывают выделившуюся серу, пересыщают фильтрат твердым поташом, если нужно, снова фильтруют, фильтрат осторожно подкисляют безводной, уксусной кислотой (ледяной), перемешивают и отфильтровывают выделившийся винный камень, который подлежит дальнейшему исследованию, как указано при описании реакций на винную кислоту. Фильтрат от винного камня пробуют на остальные кислоты.

с) Вещество нерастворимо в сильных кислотах. Кроме солей, приведенных под рубрикой с литеры А, могут быть еще следующие: AgCl , AgBr , AgI , AgCN , PbSO_4 , силикаты, (железисто- и железосинеродистые соли).

Присутствие Ag указывает на присутствие галогенов. Восстанавливают посредством Zn и H_2SO_4 , фильтруют и исследуют фильтрат по таблице XV на HCl , HI , HBr и HCN .

В присутствии Pb кипятят с раствором Na_2CO_3 , фильтруют и, подкислив фильтрат HCl , пробуют на серную кислоту посредством BaCl_2 .

В присутствии силикатов необходимо еще исследование на H_3PO_4 , HF , HBO_2 , HCl , H_2SO_4 .

Полученный тем или иным путем раствор исследуют на его отношение к азотнокислому серебру и хлористому барью для открытия имеющих в исследуемом веществе кислотных групп. См. таблицы XIII и XIV.

К первоначальному нейтральному водному раствору или к раствору, нейтрализованному уксусной или азотной кислотой, приливают избыток раствора азотнокислого серебра.

Осадок не образуется.

Осадок образуется.

Отсутствуют все кислоты групп I, III и IV.
См. стр. 221.

В концентрированном растворе осадок может быть обусловлен уксусной кислотой, HNO_2 или H_2SO_4 . Поэтому обрабатывают водой и нагревают:

Осадок растворяется.

Осадок не растворяется.

Отсутствуют кислоты I, III и IV групп.

Могут быть кислоты I, III и IV гр. Обрабатывают разбавленной HNO_2 и нагревают:
Осадок растворяется.

Осадок не растворяется.

Присутствие кислот III и IV групп.
Отсутствие кислот I группы.

Присутствуют: кислоты группы I.
Фильтруют и к фильтрату по каплям приливают разбавленного аммиака, так, чтобы жидкости не смешивались.
Образуется мутное кольцо. Мутное кольцо не образуется.

Присутствуют: группа ¹⁾ III или IV.
Кольцо желтое AsO_3Ag_3 , Ag_3PO_4
> красное Ag_2CrO_4
> бурое AsO_4Ag_3 ²⁾
> белое SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$,
 HPO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Отсутствуют:
Группы III и IV.

¹⁾ При нейтрализации NH_3 свободная борная кислота не дает осадка борнокислого серебра. Поэтому пробу на борную кислоту нужно производить отдельно.

²⁾ Не следует забывать, что NH_3 в растворах серебра дает буроватый осадок окиси серебра; поэтому, в случае бурого окрашивания кольца, раствор слегка взбалтывают, причем муть исчезает; продолжают приливать NH_3 и при некотором навыке научаются узнавать, происходит ли муть от мышьяковокислого серебра или окиси серебра.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИСТЫМ БАРИЕМ.

К первоначальному водному нейтральному раствору или к пробе его, нейтрализованной уксусной кислотой, приливают избыток хлористого бария.

Осадок не образуется:

Осадок образуется:

Отсутствуют: все кислоты групп
III, IV и VI.

Подкисляют разбавленной HCl и нагревают ¹⁾.

Осадок растворяется.

Осадок не растворяется.

Отсутствуют: группа VI,
т.е. H₂SO₄ и HF

Присутствует: группа VI.

Фильтруют и нейтрализуют фильтрат чистым, разбавленным
KOH или NaOH.

Осадок не образуется.

Осадок образуется.

Отсутствуют: кислоты
III и VI групп.

Присутствуют: кислоты
III и IV групп ²⁾.

¹⁾ При этом разрушаются углекислые, сернистокислые и серноватистокислые соли; на них пробуют отдельно.

²⁾ На борную кислоту должно произвести отдельно испытание.

Лишь после ориентирования в том, какие группы присутствуют, приступают к специальным реакциям на отдельные члены этих групп.

Таблица XV.

Исследование группы I.

Сначала исследуют на HCN, для чего небольшую часть раствора осторожно выпаривают досуха на часовом стекле с несколькими каплями желтого сернистого аммония, сухую массу подкисляют HCl и прибавляют каплю хлорного железа. **Криваво-красное окрашивание** указывает на присутствие **HCN**. Обнаруживши **HCN**, прибавляют к несколько большому количеству нейтрального раствора малый избыток сернокислого никкеля ¹⁾ и фильтруют:

Осадок

Раствор

<p>$Ni(CN)_2$ Не подвергается дальнейшему исследованию.</p>	<p>Раствор, который теперь свободен от синильной кислоты, обрабатывают малым количеством не содержащего галлоидов едкого натра, кипятят и отфильтровывают $Ni(OH)_2$. Полученный фильтрат делят на две части, из которых одну исследуют на HBr и HI, а другую на HCl.</p>	
	<p>Исследование на HI и HBr.</p> <p>Подкисляют раствор разбавленной H_2SO_4, прибавляют по каплям хлорной воды и взбалтывают с CS_2 или хлороформом. Фиолетовое окрашивание CS_2 доказывает присутствие HI. При дальнейшем прибавлении хлорной воды CS_2 совершенно обесцвечивается, если HBr отсутствует, напротив, CS_2 окрашивается в буро-желтый цвет в присутствии HBr. При избытке хлорной воды CS_2 в присутствии HBr окрашивается в винно-желтый цвет.</p>	<p>Исследование на HCl.</p> <p>Слабо подкисляют раствор HNO_3, прибавляют по каплям разбавленного раствора $AgNO_3$. Сначала осаждаются HI и HBr (желтый осадок). Фильтруют и к фильтрату снова приливают каплю $AgNO_3$; если образующийся осадок еще окрашен в желтый цвет, то снова фильтруют через свежий фильтр и опять осаждают и т. д. до тех пор, пока, наконец, не получится чисто белый ²⁾ осадок $AgCl$ или совсем не образуется осадок (в отсутствии HCl).</p>

Группа II.

Кислоты этой группы почти всегда открываются при предварительном испытании. О специальных реакциях на эти кислоты см. стр. 256.

Группа III.

SO_2 , CO_2 , $C_2H_2O_4$ узнаются при предварительном испытании. HPO_3 , $H_4P_2O_7$, HVO_2 и $C_4H_6O_6$ узнаются по специальным реакциям, см. стр. 270.

¹⁾ В присутствии железосинеродистоводородной кислоты приливают после прибавления сернокислого никкеля немного сернокислой соли закиси железа и фильтруют. Железистосинеродистоводородная кислота вполне осаждается сернокислым никкелем.

²⁾ См. подстрочное примечание на стр. 242.

Группа IV.

CrO_3 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ открываются при предварительном испытании и при открытии металлов.

Группа V.

HClO_3 и HNO_3 узнаются большей частью при предварительном испытании. Но присутствие их всегда необходимо констатировать по стр. 309.

Группа VI и VII.

Кислоты этих групп узнаются большей частью при предварительном испытании. Их присутствие проверяется реакциями, приведенными в главах о H_2SO_4 , HF и SiO_2 .

В. Вещество представляет собою металл или металлический сплав.

Исследование металлического сплава значительно проще, чем исследование смеси солей, потому что в первом случае не нужно отыскивать кислот. Из электроотрицательных элементов обращается внимание при анализе сплавов большей частью только на углерод, кремний, фосфор и серу.

Так как все металлы, за исключением золота, платины, олова и сурьмы, растворяются в азотной кислоте, то сплавы почти всегда переводятся в раствор азотной кислотой, и только в немногих случаях необходимо применение царской водки. Некоторые богатые кремнием сплавы (напр., кремнистая медь) чрезвычайно трудно растворимы или совсем нерастворимы даже в царской водке. Такие сплавы лучше всего разлагать путем сплавления с едким кали в серебряном тигле: сплав затем обрабатывают азотной кислотой.

Пользование соляной кислотой для растворения сплавов не рекомендуется, потому что часто находящиеся в них в небольших количествах фосфористые, углеродистые, кремнистые, сернистые и мышьяковистые металлы разлагаются кислотами и могут улетучиваться в виде летучих водородистых соединений и таким образом ускользать от наблюдения. Для исследования обыкновенно встречающихся сплавов поступают следующим образом: 1—2 гр. сплава (лучше всего в виде стружек) обливают в фарфоровой чашке емкостью 200 ж. с. под хорошим вытяжным шкапом приблизительно 20 ж. с. азотной кислоты, уд. в. 1.25—1.30 (1 объем концентрированной HNO_3 + 1 объем H_2O). По окончании вначале бурно-происходящей реакции нагревают до тех пор, пока не исчезнут бурные пары, после чего осторожно выпаривают при помешивании, избегая перегревания¹⁾. Выпаривание производят почти досуха; затем приливают около 50 ж. с. воды и нагревают.

а) Масса вполне растворяется. Сплав не содержит ни **олова**, ни **сурьмы**; дальнейшее исследование производится по таблице XVI.

¹⁾ Потому что, в противном случае, образуются в воде нерастворимые основные соли. В случае образования последних, что часто узнается по темной окраске остатка, прибавляют концентрированную азотную кислоты, нагревают и затем уже обрабатывают водой.

б) Масса не вполне растворяется: остается белый или зеленоватый остаток. Сплав содержит **олово** или **сурьму** или оба металла вместе; дальнейшее исследование производят по таблице XVII.

С. Вещество представляет собою жидкость.

Уже на основании окраски, запаха и реакции на лакмусовую бумагу можно вывести весьма важные заключения.

а) Раствор показывает нейтральную реакцию; он не содержит ни свободных кислот, ни оснований, ни кислых солей или таких солей, которые вследствие гидролиза показывают щелочную или кислую реакцию; далее, он не содержит в воде нерастворимых солей.

Прежде всего необходимо убедиться, заключаются ли в исследуемой жидкости твердые составные части, для чего небольшое количество ее выпаривают досуха при возможно низкой температуре, чтобы не потерять летучих соединений, могущих быть в растворе. В случае получения при этом остатка, последний исследуется по стр. 337, литера А.

б) Раствор показывает щелочную реакцию. Щелочная реакция может быть обусловлена гидролизом щелочей или щелочных земель, перекисями щелочей, щелочными солями угольной, борной, синильной, кремневой и сероводородной кислот (цинкатами, алюминатами, молибденовокислыми и вольфрамовокислыми щелочами), а также аммиаком.

Если в растворе находятся, напр., гидраты окисей или карбонаты щелочей, то в нем не могут быть все те тела, которые осаждаются первыми, за исключением тел, находящихся в растворе в виде комплексных ионов (цианистые соединения, виннокислые соли и т. п. соединения).

Прежде всего раствор следует исследовать на присутствие перекисей, гидратов окисей и карбонатов щелочей, а также сернистых щелочей.

Чтобы констатировать присутствие перекисей (H_2O_2)¹⁾, часть раствора нагревают с несколькими каплями раствора азотнокислого кобальта: черный осадок указывает на H_2O_2 ²⁾; или прибавляют к раствору, сильно подкисленному на холоду серной кислотой, сернокислого титана: в присутствии H_2O_2 появляется желтое окрашивание жидкости³⁾.

¹⁾ См. примечание 3 на этой стр.

²⁾ В присутствии хлорноватисто-кислых солей или сульфидов азотнокислый кобальт также дает черный осадок; вышеприведенная реакция на H_2O_2 имеет силу только в отсутствии гипохлоритов и сульфидов. Если последние тела имеются в растворе, то в нем не может быть H_2O_2 , так как гипохлориты восстановились бы перекисью водорода в хлориды, а сульфиды окислились бы в сульфаты.

Присутствие гипохлоритов узнается большею частью по запаху; при подкислении раствора разбавленной серной кислотой появляется хлорный запах. Сульфиды при подкислении выделяют сероводород. Гипохлориты и сульфиды не могут быть в растворе одновременно.

³⁾ Открытие H_2O_2 легко производится также хромовой кислотой, хотя менее надежно, чем с сернокислым титаном. Для этого поступают следующим образом: сначала раствор осторожно подкисляют на холоду разбавленной H_2SO_4 , приливают эфир, свободный от алкоголя, взбалтывают и прибавляют несколько капель двухромовокислого калия и снова взбалтывают. Синяя окраска эфирного слоя служит признаком присутствия H_2O_2 .

Т а б л и ц а X V I.

А. Водный раствор сплава, обработанного азотной кислотой, прозрачен. Сплав не содержит ни олова, ни сурьмы. Раствор выпаривают по прибавлении 2 к. с. конц. H_2SO_4 до обильного выделения тяжелых белых паров серной кислоты, после чего дают охладиться, разбавляют приблизительно 50 к. с. воды и фильтруют:

<p>Остаток.</p> <p>Белый $PbSO_4$</p> <p>Промывают водой в убеждают в присутствии свинца посредством реакции на обугленной с содой палочке: ковкое металлическое зерно, растворимое в HNO_3, указывает на присутствие Pb.</p>	<p>Осадок.</p> <p>$Bi_2S_3, CdS, CuS.$</p> <p>Растворяют в теплой разбавленной HNO_3, отфильтровывают выделившуюся S, пересыщают NH_3 и фильтруют:</p> <p>Осадок. Раствор.</p>	<p>Раствор.</p> <p>Может содержать: $Bi, Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Al, P_2O_5.$</p> <p>Насыщают сероводородом и фильтруют:</p> <p>Раствор.</p> <p>$FeSO_4, MnSO_4, NiSO_4, CoSO_4, ZnSO_4, Al_2(SO_4)_3, H_3PO_4.$</p> <p>Нагревают до кипения для удаления H_2S, окисляют несколькими каплями конц. HNO_3, прибавляют 10 к. с. раствора NH_4Cl и осаждают при температуре кипения, приливая по каплям NH_3 до появления не исчезающего запаха последнего и быстро фильтруют:</p> <p>Осадок. Раствор.</p>		
	<p>$Bi(OH)_3$, белый. Растворяют в малом количестве HCl и приливают щелочной раствор $SnCl_2$</p> <p>Черный осадок признак Bi.</p>	<p>$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ $[Cd(NH_3)_6]SO_4$</p> <p>Синяя окраска раствора указывает на Cu. К раствору прибавляют KCN до обесцвечивания и затем $(NH_4)_2S$</p> <p>Желтый осадок CdS обнаруживает присутствие Cd.</p>	<p>$Fe(OH)_3, Al(OH)_3, (AlFe)PO_4.$</p> <p>Растворяют в малом количестве HNO_3 и несколько капель раствора пробуют на Fe посредством раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Берлинская лазурь обнаруживает присутствие Fe. Другую пробу HNO_3 — раствора исследуют на фосфорную кислоту посредством молибденового кислого аммония. Желтый кристаллический осадок указывает на P. Главную часть раствора осаждают избытком KOH и фильтруют. Фильтрат, содержащий Al в виде $Al(OH)_3$ подкисляют HCl и прибавляют NH_3. Белый студенистый осадок обнаруживает присутствие Al.</p>	<p>$MnCl_2, [Co(NH_3)_6]Cl_2, [Ni(NH_3)_6]Cl_2, [Zn(NH_3)_6]Cl_2.$</p> <p>Пропускают H_2S до насыщения и фильтруют. Фильтрат не принимается во внимание¹⁾. Осадок, состоящий из сернистых Mn, Co, Ni и Zn, обрабатывается разбавленной холодной HCl и фильтруется.</p> <p>Осадок. Раствор</p>
		<p>$NiS, CoS.$</p> <p>Исследуется по таблице ХА.</p>	<p>$MnCl_2, ZnCl_2$</p> <p>Кипятят для удаления H_2S, осаждают избытком KOH и фильтруют:</p> <p>Остаток. Раствор.</p>	
			<p>$Mn(OH)_2$</p> <p>Небольшую пробу остатка сплавляют с содой и селитрой на платиновой пластинке.</p> <p>Сплав зеленого цвета признак Mn.</p>	<p>$Zn(OH)_2$</p> <p>Подкисляют уксусной кислотой и пропускают H_2S. Белый осадок служит признаком Zn.</p>

¹⁾ При отсутствии в сплаве железа и алюминия фильтрат исследуют на фосфорную кислоту. Для этой цели его выпаривают до небольшого объема, отфильтровывают, если нужно, от выделившейся серы и пробуют на фосфорную кислоту молибденовокислым аммонием.

Т а б л и ц а X V I I .

В. Сплав, обработанный азотной кислотой, не вполне растворяется в воде. Сплав содержит олово или сурьму или оба металла вместе ¹⁾.

Фильтруют:

Остаток.

Раствор *.

SnO₂, Sb₂O₃, Sb₂O₅, P₂O₅, Bi₂O₃ вместе со следами Cu, Pb, Fe и т. п.

Промывают H₂O, прибавляют KOH до щелочной реакции и затем 5—10 % с. бесцветного раствора K₂S, нагревают продолжительное время на водяной бане и фильтруют:

Остаток.

Раствор.

Этот раствор подлежит дальнейшему исследованию по таблице XVI, стр. 368.

Bi₂S₃, PbS, CuS и т. д.
Растворяют в HNO₃, отфильтровывают от выделившейся серы и приливают фильтрат к раствору*.

SnS₂K₂, Sb(SK)₃, K₃PO₄.

Разбавляют водой, слабо подкисляют разбавленной HCl и фильтруют:

Осадок.

Раствор.

SnS₂, Sb₂S₃ или Sb₂S₅.

Растворяют в конц. HCl, кипятят, разбавляют малым количеством H₂O, фильтруют для отделения от серы и фильтрат исследуют по таблице IX, стр. 354. на Sn и Sb.

KH₂PO₄, KCl.

Выпаривают до небольшого объема, пересыщают аммиаком и прибавляют сернокислого магния. Белый кристаллический осадок указывает на присутствие H₃PO₄, следовательно P ²⁾.

¹⁾ Некоторые сплавы, содержащие кремний (некоторые сорта железа), выделяют при обработке HNO₃ кремневую кислоту, количество которой в таких случаях большую часть весьма ничтожно. Открытие кремневой кислоты производится в больших количествах проб сплава, как это указано в главе о кремневой кислоте.

²⁾ Всегда контролируют посредством реакции с молибденовокислым аммонием, для чего отфильтровывают осадок, растворяют в HNO₃ и прибавляют молибденовокислого аммония. Желтый кристаллический осадок указывает на присутствие P.

Еще чувствительнее очень разбавленный раствор $\text{FeCl}_3 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (В. В. 7.1695, Schöne). Малейшие следы H_2O_2 окрашивают красный раствор в зеленый цвет и, спустя некоторое время, выделяется берлинская лазурь.

Чтобы в присутствии H_2O_2 обнаружить гидраты окисей и карбонаты щелочей, кипятят в течение долгого времени новую пробу раствора в фарфоровой чашке для разложения H_2O_2 и к раствору приливают до тех пор BaCl_2 , пока не прекратится образование осадка. Если жидкость, находящаяся над осадком, показывает щелочную реакцию, то заключают о присутствии гидратов окисей щелочей ¹⁾. Если при растворении образовавшегося от BaCl_2 осадка в кислотах происходит выделение газа с шипением и от этого газа мутнеет баритовая вода, то присутствуют карбонаты. Наконец, если раствор имеет аммиачный запах, то небольшую пробу его выпаривают досуха, чтобы убедиться, нет ли других каких-либо соединений, и исследуют остаток по А, стр. 334.

с) Раствор показывает кислую реакцию: он может содержать все в воде и кислотах растворимые вещества, а также свободные кислоты. Небольшое количество его выпаривают досуха, чтобы узнать нет ли вообще нелетучих соединений. Если осадок не получается, то раствор нейтрализуют содой и пробуют на кислоты по А, стр. 334.

Д. Исследуемое вещество — газ.

Этот случай рассматривается во II томе при анализе газов.

¹⁾ Или как таковых из первоначального раствора или образовавшихся путем гидролиза перекисей.

Уже много лет я успешно применяю этот метод определения ОН-ионов наряду с карбонатами. Из всех мне известных методов я его считаю наиболее точным. Необходимо только следить за тем, чтобы был большой избыток BaCl_2 , так как, в противном случае, может появиться щелочная реакция (красное окрашивание фенолфталеина), обуславливаемая BaCO_3 , который несколько растворим в воде, но не растворим в растворе, содержащем BaCl_2 .

ПРИЛОЖЕНИЕ.

Реакции некоторых редких металлов.

Реакции некоторых редких металлов.

При ознакомлении с редкими металлами мы будем придерживаться той же системы, что и раньше.

Группа щелочных металлов.

Цезий, рубидий, литий.

Цезий = Cs. Ат. вес = 132·9.

Местонахождение. Цезий и рубидий, собственно говоря, не могут считаться редкими металлами, потому что их всюду находят, но всегда в весьма малых количествах. Так, цезий встречается как заместитель калия во многих полевых шпатах и находится поэтому во многих горных породах, заключающих эти минералы, а также в минеральных источниках, просачивающихся через такие породы. Цезий и рубидий были открыты путем спектрального анализа в 1860 г. Бунзеном и Кирхгофом в маточном растворе Дюркгеймских соляных источников.

Встречающийся на Эльбе, родственный лейциту, правильно кристаллизующийся минерал, полукс является типическим цезиевым минералом состава $[\text{SiO}_3]_9\text{Al}_4\text{Cs}_4\text{H}_2$.

Цезий и рубидий по всем своим реакциям аналогичны калию. Главное различие сводится к различной растворимости соответственных солей, как это видно из таблицы, приведенной при литии.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор хлористого цезия.

1. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ дает желтый кристаллический осадок ($\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$), светлее, чем соответственное соединение калия, и значительно труднее его растворимый в воде. 100 частей воды растворяют при 0° 0·024, а при 100° 0·377 частей соли.

2. Винная кислота образует, как и с солями калия и рубидия, белую кристаллическую соль: $\text{CsHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. 100 частей воды растворяют при 25°C 9·7 частей соли, при 100° 97·1 частей.

3. $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ (раствор SnCl_4 в концентрированной HCl) выделяет из концентрированных растворов белый осадок $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ (правильные октаэдры). Соли аммония дают ту же реакцию, напротив, соли калия и рубидия не дают.

Реакции сухим путем.

Фиолетово-розовое окрашивание пламени, почти такое же, как у калия.

Спектр: целый ряд линий в оранжевой, желтой, зеленой и две особенно светлые линии в синей части спектра; одна из последних почти совпадает с синей линией стронция. См. спектральную таблицу.

Рубидий = Rb. Ат. вес = 85·5.

Местонахождение. Рубидий является почти постоянным спутником цезия и поэтому встречается во многих минеральных источниках; далее, в Стассфуртском карналлите, в трифилине $[\text{PO}_4(\text{FeMn})(\text{LiCsRb})]$, в лепидолите $[\text{Si}_3\text{O}_9\text{Al}_2(\text{Li, K, Na})_2(\text{F, OH})_2]$ ¹⁾. Рубидий находится также в трифане (сподумене) $(\text{SiO}_3)_2\text{Al}(\text{Li, Na})$, минерале пироксеновой группы. Типического рубидиевого минерала, насколько мне известно, нет.

Реакции мокрым путем.

1. H_2PtCl_6 выделяет, как и из растворов цезиевых и калиевых солей, желтый кристаллический $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, труднее растворяющийся, чем калиевая соль, и легче, чем цезиевая. При 0° растворяются в 100 частях воды 0·134, а при 100° 0·634 частей соли.

2. $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ выделяет только из очень концентрированного раствора белый осадок. Эта соль легче растворима, чем соответственная соль цезия, тем не менее, однако, эта реакция для отделения этих двух металлов друг от друга непригодна.

3. Винная кислота выделяет только из очень концентрированного раствора осадок $\text{RbHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. При 25°С 100 частей воды растворяют 1·18 частей, а при 100° 94·1 части соли. Соответственная соль цезия наиболее легко, а соль калия наиболее трудно растворяется.

Реакции сухим путем.

Окрашивание пламени: такое же, как и при цезии.

Спектр. Кроме многих линий в красной части спектра, выделяются, особенно своею яркостью, две линии в ультра-фиолетовой части.

Литий = Li. Ат. вес = 7·03.

Местонахождение. Литий значительно более распространен в природе, чем цезий и рубидий: в трифилине $[\text{PO}_4(\text{FeMn})(\text{LiCsRb})]$, в петалите $[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}(\text{Li, Na, H})]$, называемом также кастором, встречающемся на Эльбе минерале из группы полевых шпатов, затем в трифане (сподумене) $[(\text{SiO}_3)_2\text{Al}(\text{LiNa})]$, амблигоните $[\text{Li}(\text{AlF})\text{PO}_4]$, ассиметрической системы, далее, в лепидолите, во многих турмалинах, мусковитах, а также в энидоте и ортоклазе, поэтому и во многих минеральных источниках, из которых приведем наиболее известные:

¹⁾ Родецкий лепидолит особенно богат рубидием; в нем находятся около 0·54% Rb и 0·0014% Cs.

1000 гр. воды содержат миллиграммов Li

Karlsbader Sprudel	=	2·34
Kissingen, Rakoczy	=	3·31
Marienbad, Ferdinand	=	3·61
Bilin	=	3·72
Baden около Цюриха	=	4·30
Assmannshausen	=	7·07
Tarasp, Lucius	=	9·14
Baden-Baden	=	9·60
Kreuznach, Elisabeth	=	10·84
Salzschliff, Bonifazius	=	36·01

Литий является самым легким металлом; он плавает в нефти. На воздухе он быстро окисляется и разлагает воду при обыкновенной температуре, образуя LiOH, медленно растворяющийся в воде; раствор показывает сильно-щелочную реакцию и с жадностью притягивает из воздуха углекислый газ, образуя в воде очень трудно растворимый карбонат Li₂CO₃.

Хлористый литий в безводном состоянии растворяется в смеси алкоголя с эфиром, а также в амиловом алкоголе (отличие от остальных металлов этой группы).

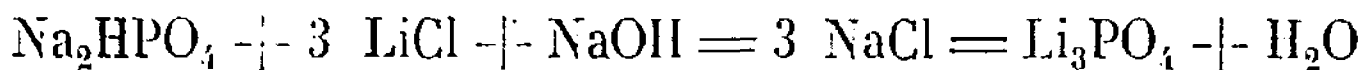
Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор хлористого лития.

1. H₂[PtCl₆] не образует осадка

2. Винная кислота не образует осадка.

3. Na₂HPO₄ выделяет из умеренно концентрированных растворов при кипячении белый осадок трехметаллической литиевой соли фосфорной кислоты. Осаждение бывает только тогда количественным, когда раствор, сделанный щелочным посредством едкого натра, вышаривается досуха и затем растворяется в воде, содержащей аммиак:



Li₃PO₄ плавок (отличие от магния и щелочных земель).

4. (NH₄)₂CO₃. Углекислый аммоний и аммиак при нагревании с концентрированным раствором лития выделяют углекислый литий (Li₂CO₃) в виде белого порошка. Эта соль, в противоположность всем остальным углекислым щелочам, очень трудно растворяется в воде: 100 частей воды растворяют при 15° С 1·31 части Li₂CO₃ ¹⁾. В присутствии большого количества хлористой щелочи или хлористого аммония осадок не образуется.

Реакции сухим путем.

Окрашивание пламени. Чистые соли лития окрашивают несветящееся пламя газовой горелки в красивый карминовокрасный цвет. В присутствии натриевых солей литиевая окраска совершенно

¹⁾ Определено W. Peter'ом в лаборатории Цюрихского Политехникума.

маскируется; но при наблюдении пламени через кобальтовое стекло красный цвет пламени становится явственно видимым.

Спектр: интенсивно красная линия, которая находится ближе к натриевой линии, чем красная линия калия. См. спектральную таблицу.

Обзор щелочных металлов.

	Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий
Ат. вес:	7.03	23.05	39.15	85.5	132.9
Температура плавления:	180°C	95.6°C	62.5°C	38.5°C	26.5°C
Растворимость $X_2[PtCl_6]$ в спирте:	легко растворяется	легко растворяется	не раств.	не раств.	не раств.
Растворимость $X_2[PtCl_6]$ в воде:					
100 ч. H_2O при 20°C растворяют:	оч. много	оч. много	1.12	0.141	0.079
100 ч. H_2O при 100°C растворяют:	» »	» »	5.13	0.634	0.377
Растворимость кислых виннокислых солей:					
100 ч. H_2O растворяют при 10°C	оч. много	оч. много	0.425	—	—
при 25°C	—	—	—	1.18	9.7
Растворимость квасцов:					
100 ч. H_2O растворяют при 17°C:	—	—	13.5	2.27	0.619
Растворимость хлоридов в смеси из эфира и спирта:	легко раств.	не раств.	не раств.	не раств.	не раств.
Растворимость карбонатов в абс. спирте.	нераств.	не раств.	не раств.	не раств.	раств.

Открытие лития, рубидия и цезия

в присутствии больших количеств натрия и калия.

Раствор, содержащий металлы в виде хлоридов, выпаривают почти досуха, растирают с 90% спиртом и фильтруют. Спиртовой раствор, который, кроме всего Li, Rb и Cs, содержит всегда еще много Na и K, снова выпаривают почти досуха и опять извлекают спиртом ¹⁾. Спиртовую вытяжку выпаривают досуха, остаток обрабатывают концентрированной HCl ²⁾ и опять выпаривают, слабо про-

¹⁾ В присутствии даже следов редких щелочей экстрагирование спиртом должно производиться многократно до тех пор, пока небольшая проба остатка, полученного путем выпаривания спиртового раствора, не покажет уже в спектре линии лития.

²⁾ Обрабатывают концентрированной HCl для того, чтобы LiOH, всегда образующийся при выпаривании раствора LiCl и нерастворимый в эфирно-спиртовой смеси, превратить в хлорид.

каливают на голом огне и по охлаждении прибавляют немного смеси из эфира с алкоголем, быстро растирают стеклянной палочкой и фильтруют через смоченный эфирно-алкогольной смесью фильтр. Эфирно-алкогольный раствор, содержащий хлористый литий, выпаривают, в свою очередь, досуха и остаток исследуют на литий по реакции в пламени. Появление кармино-красного пламени указывает на присутствие Li. В присутствии последнего убеждаются еще посредством спектроскопического исследования.

Остаток, нерастворимый в эфирно-алкогольной смеси, растворяют в малом количестве воды и осаждают посредством $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, фильтруют, остаток обрабатывают в фарфоровой чашке многократно небольшими порциями кипящей воды, декантируя после каждой промывки.

Сначала растворяется калиевая соль золотисто-желтого цвета. Такой способ обработки водой продолжают до тех пор, пока остаток не приобретет светло-желтой окраски, после чего высушенный остаток переносят в фарфоровую лодочку и, поместив последнюю в трубку из туго-плавкого стекла, прокалывают вещество в струе водорода. При этом хлороплатинат щелочей восстанавливается в хлорид и металлическую платину:



По охлаждении остаток обрабатывают малым количеством воды, отфильтровывают от платины, выпаривают досуха и полученный остаток спектроскопически исследуют на **Cs** и **Rb** (см. спектральную табл.).

В тех случаях, когда необходимо открыть литий, цезий и рубидий в силикате, не разлагаемом кислотами, напр., в лепидолите, поступают следующим образом. Силикат, растертый в тонкий порошок, разлагают плавиковой и серной кислотами по стр. 326, 3, затем превращают сульфаты осаждением хлористым барием в хлориды, удаляют алюминий, железо, кальций, барий и магний путем осаждения их углекислым аммонием и аммиаком и т. д. по стр. 54, и полученный, наконец, остаток, по удалении аммониевых солей, испытывают, как выше указано, на литий, цезий и рубидий.

Металлы группы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Бериллий, цирконий, торий, иттрий, эрбий, церий, лантан, дицимий, тантал, ниобий.

Бериллий = Be. Ат. вес = 9.1.

Местонахождение. Бериллий встречается в следующих минералах: в хризоберилле $(\text{AlO}_2)_2\text{Be}$, фенаките $(\text{SiO}_4\text{Be}_2)$, берилле $(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{Al}_2\text{Be}_3)$ (смарагд), эвклазе $(\text{SiO}_3\text{AlBeH})$, мелнофане $(\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{FBe}_2\text{Ca}_2\text{Na})$, лейкофане $(\text{Si}_2\text{O}_6\text{FBeCaNa})$.

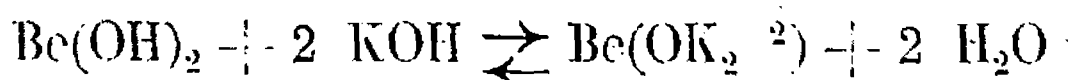
Двухвалентный бериллий образует белый окисел BeO , растворимый в кислотах. Водный раствор бериллиевых солей показывает кислую реакцию и сладковатый вязущий вкус.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор $\text{BeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

1. Аммиак и сернистый аммоний дают белый осадок $\text{Be}(\text{OH})_2$, сходный по виду с $\text{Al}(\text{OH})_3$, нерастворимый в избытке осадителя и легко растворимый в HCl . Солянокислый раствор бесцветен. Часто наблюдаемая желтая окраска при растворении гидрата окиси бериллия в соляной кислоте обуславливается следами железа ¹⁾.

2. КОН осаждает белый студенистый гидрат окиси бериллия, легко растворимый в избытке осадителя с образованием бериллиатов:



Бериллиаты щелочей легко расщепляются гидролитически при нагревании с водою, поэтому разбавленный раствор бериллиата щелочного металла отщепляет при кипячении весь бериллий в виде гидрата окиси.

По Haber'у и v. Ordt'у ³⁾ гидрат окиси бериллия, выделившийся при кипячении раствора бериллиата щелочного металла, значительно плотнее, чем гидрат, свежее-осажденный аммиаком, и отличается от этого своей нерастворимостью в углекислом калии и трудной растворимостью в углекислом аммонии; он также значительно труднее растворяется в разбавленных кислотах. Если к раствору прибавить большой избыток едкой щелочи, то при кипячении гидрат окиси бериллия не выделяется.

3. Углекислый аммоний дает белый осадок углекислого бериллия, легко растворимого в избытке осадителя (отличие от глинозема); при кипячении раствора бериллий выделяется в виде белого основного карбоната. Отношением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ к солям бериллия пользуются для отделения их от солей алюминия и железа. Однако, это отделение, как и отделение посредством KOH ⁴⁾, нельзя назвать полным.

4. BaCO_3 дает полное осаждение на холоду гидрата окиси бериллия.

5. Щавелевая кислота, а также **щавелевокислый аммоний** не дают осадка (отличие от тория, циркония, эрбия, иттрия, церия, лантана и дидимия).

6. K_2SO_4 образует с сернокислым бериллием красиво кристалли-

зующееся двойное соединение $\left. \begin{array}{l} \text{SO}_4 - \text{K} \\ \text{Be} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_4 - \text{K} \end{array} \right\}$ растворимое в концен-

трированном растворе K_2SO_4 (отличие от Ce , La , Di).

¹⁾ F. Haber и G. v. Ordt. Z. f. anorg. Ch. 38 (1904), стр. 382.

²⁾ По Hantsch'у гидрат окиси бериллия в растворе, подобно цинку, находится в коллоидальной форме. Z. f. anorg. Ch XXX (1902), стр. 319.

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Для полного отделения гидрат окиси или карбонат бериллия, полученный тем или иным путем, должен быть снова растворен и отделение должно быть несколько раз повторено.

7. BeCl_2 легко растворяется в смеси равных объемов насыщенной водной и эфирной хлористоводородной кислоты, между тем как хлористый алюминий, содержащий воду, в ней не растворяется. Это дает нам хороший способ отделения бериллия от алюминия ¹⁾.

Бериллий не дает характерных реакций сухим путем.

Цирконий= Zr . Ат.=вес 90·6.

Элемент этот получил свое название от минерала **циркон** (ZrO_2 , SiO_2), квадратной системы, псоморфный с рутилом (Ti_2O_3), торитом (ThO_3 , SiO_2), касситеритом (Sn_2O_4), полнанитом (Mn_2O_4), платнеритом (Pb_2O) и баделейт (ZrO_2) одноклиномерной системы.

Цирконий образует два окисла: двуокись ZrO_2 и пятиокись циркония Zr_2O_5 . Более важной является двуокись циркония. Последнюю можно растворить только путем продолжительного нагревания со смесью, состоящей из двух частей концентрированной H_2SO_4 и одной части воды, и последующим прибавлением воды. Встречающийся в природе минерал циркон (ZrSiO_4) таким путем, однако, не может быть разложен. Его в тонко-отмученном состоянии сплавляют с 4 кратным количеством Na_2CO_3 при очень высокой температуре в платиновом тигле. При этом образуется силикат натрия Na_4SiO_4 и цирконнат натрия (натриевая соль цирконовой кислоты) Na_4ZrO_4 . При обработке сплава водой растворяется Na_4SiO_4 , между тем как цирконнат натрия расщепляется под влиянием гидролиза на NaOH и нерастворимый в воде, похожий на песок, гидрат окиси циркония, упорно удерживающий NaOH . После промывки выпаривают еще влажный остаток с концентрированной серной кислотой при температуре, незначительно превышающей температуру кипения серной кислоты, после чего получают безводный сульфат $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$. Если эту соль облить водой, то образуется при сильном нагревании воду содержащая соль $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, которая на холоду медленно, а при нагревании легко растворяется в большем количестве воды. Получающийся водный раствор имеет кислую реакцию.

Реакция мокрым путем.

Следует употреблять раствор азотнокислого циркония или свежес-приготовленный раствор хлорокиси циркония.

1. NH_4OH и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ образуют белый студенистый осадок $\text{Zr}(\text{OH})_4$, нерастворимый в избытке указанных осадителей.

2. KOH и NaOH также образуют нерастворимый в избытке осадителей осадок (отличие от Al и Be). Гидрат окиси циркония, выделенный на холоду, легко растворяется в разбавленных кислотах. Но если осаждение было произведено при нагревании, то осадок весьма трудно растворяется в разбавленных кислотах, легче в концентрированных ²⁾.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ образует белый хлопьевидный осадок основного карбоната, легко растворимого в избытке осадителя и снова выпадающего при кипячении раствора.

¹⁾ *F. S. Havens. Zeitschr. f. anorg. Ch. XVIII (1898), стр. 147.*

²⁾ Получающаяся таким путем цирконовая кислота переходит при нагревании в ZrO_2 ; это превращение сопровождается световым эффектом. Метацирконовая кислота этой реакции не дает.

4. H_2CO_3 и Na_2CO_3 выделяют белые осадки, растворяющиеся лишь в очень концентрированных растворах углекислых щелочей и очень мало растворяющиеся в двуноормальных растворах. Из этих растворов цирконий осаждается при разбавлении их горячей водой и пересыщении аммиаком.

5 BaCO_3 не дает полного осаждения даже при кипячении.

6. Щавелевая кислота. Если к водному раствору азотнокислого циркония или хлорокиси циркония приливать по каплям щавелевой кислоты, то в месте падения капель образуется осадок, тотчас исчезающий при помешивании. При дальнейшем прибавлении щавелевой кислоты образуется белый объемистый осадок щавелевокислого циркония, растворяющегося в избытке осадителя, а также и в минеральных кислотах.

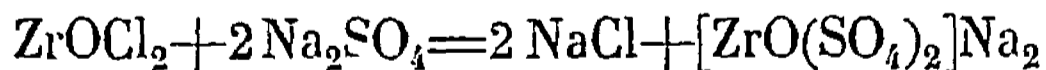
7. Щавелевокислый аммоний относится точно так же, как и кислота.

Цирконий из раствора в щавелевокислом аммонии не осаждается соляной кислотой. (Отличие от тория.)

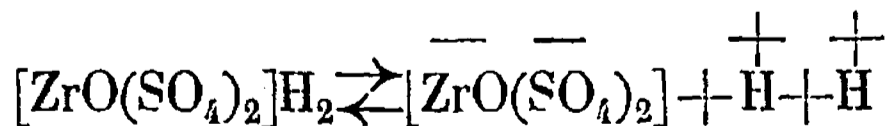
Примечание. Совершенно иначе, чем нитрат и хлорокись, относится к щавелевой кислоте и щавелевокислому аммонно сернокислый цирконий. Хотя на это обстоятельство в свое время было обращено внимание Berzelius'ом¹⁾ и Pfaff'ом²⁾, тем не менее почти все химики упускали его из виду до тех пор, пока R. Rueg³⁾ недавно опять не напомнил о нем.

Если, именно, к водному раствору сернокислого циркония прибавить щавелевой кислоты или щавелевокислого аммония, то осадок не образуется; осадок не образуется даже, как это показал Rueg⁴⁾, в растворах нитрата или хлорокиси, если только они содержат в достаточном количестве серную кислоту или ее натриевую или аммониевую соль.

Такое ненормальное явление объясняется тем, что цирконий дает с серной кислотой и сернокислыми щелочами комплексные соединения. Так, раствор сернокислого циркония содержит кислоту $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]\text{H}_2$, и при прибавлении к раствору хлорокиси циркония (или нитрата) сернокислого натрия или аммония (но не сернокислого калия, см. § 9) образуется натриевая или аммониевая соль циркониевосерной кислоты:



Но эти соединения электролитически диссоциируют в водном растворе согласно схеме:



Так как цирконий находится в анионе, то щавелевая кислота не может с ним реагировать.

8. HF не дает осадка (отличие от Th и Y).

¹⁾ Schweigg. Journ. 21, стр. 40.

²⁾ Schweigg. Journ., 28, стр. 101.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 42 (1904), стр. 85.

⁴⁾ Loc. cit.

9. K_2SO_4 . Концентрированный раствор K_2SO_4 постепенно осаждает на холоду весь цирконий в виде сернокислой соли цирконий-калия, нерастворимой в растворе K_2SO_4 (отличие от **Al** и **Be**). Сернокислая соль цирконий-калия, полученная на холоду, легко растворяется в большом количестве разбавленной HCl . Если же осадок образован при нагревании, то получают вследствие гидролиза основные сернокислые соли циркония, едва растворяющиеся в HCl (отличие от **Th** и **Ce**).

10. Na_2SO_4 не дает осадка даже при кипячении подкисленного H_2SO_4 раствора (отличие от **Ti**).

11. Перекись водорода выделяет из слабо-кислого раствора белую объемистую перекись циркония Zr_2O_5 ¹⁾, выделяющую при нагревании с концентрированной HCl хлор.

12. $Na_2S_2O_3$ осаждает при нагревании весь цирконий в виде гидрата окиси, к которому всегда примешивается **S**.

13. Куркумовая бумага, смоченная солянокислым раствором какой-либо циркониевой соли и высушенная на водяной бане, окрашивается в красно-бурый цвет (отличие от **Th**).

14. HCl . Чтобы констатировать присутствие циркония Rudolf Rueger²⁾ рекомендует следующий способ: осаждают цирконий на холоду аммиаком, фильтруют, промывают, отделяют по возможности осадок от фильтра и растворяют в соляной кислоте, или, если удаление от фильтра невозможно вследствие малого количества осадка, нагревают этот последний вместе с фильтром с не очень концентрированной соляной кислотой и фильтруют. Солянокислый раствор выпаривают на водяной бане почти досуха и растворяют остаток по возможности в малом количестве воды. К холодному насыщенному раствору прибавляют по каплям концентрированной соляной кислоты: в присутствии циркония образуется обильный осадок хлорокиси циркония. Полученный осадок снова растворяют нагреванием и раствору дают охладиться. Через некоторое время выкристаллизовываются нежные, блестящие, как шелк, иглы хлорокиси ($ZrOCl_2 + 8 H_2O$), которые под микроскопом представляют характерные тонкие иглы. Если бы, что редко бывает, цирконий находился в виде метациркониевой кислоты, то эту последнюю превращают выпариванием с концентрированной

¹⁾ При действии перекиси водорода на $Zr(NO_3)_4$, как показали мои исследования, происходит, вероятно, сначала циркониевая соль перекиси водорода [перекись циркония] формулы $Zr(O_2H)_4$, которая гидролизуется по уравнению: $Zr(O_2H)_4 + 3 H_2O = Zr(O_2H)(OH)_3 + 3 H(O_2H)$, т. е., другими словами, получается перекись циркония состава ZrO_3 , а не Zr_2O_5 .

Полученный действием H_2O_2 осадок перекиси циркония растворяется в избытке перекиси водорода и едкой щелочи. Из этого раствора при прибавлении спирта осаждаются солеобразные соединения перекиси циркония с перекисями щелочных металлов, состава: $Zr(OH)(O_2H)(O_2Na)_2 + Zr(OH)_2(O_2Na)_2$ (натриевая соль надциркониевой кислоты).

Перекиси тория и церия не обладают способностью растворяться в избытке перекиси водорода и щелочи.

Эта реакция может служить для распознавания циркония в присутствии тория и церия, а вероятно, и для количественного отделения первого от последних. (Л. Писаржевский, «Перекиси и Надкислоты», стр. 112 и 123. 1902 г.). Писаржевский.

²⁾ Z. f. anorg. Ch. 46 (1905), стр. 456.

серной кислотой (2:1) в циркониевосерную кислоту; растворив циркониевосерную кислоту в воде, осаждают цирконий аммиаком в виде гидрата, с которым далее поступают, как выше указано.

Реакции сухим путем.

ZrO_2 не плавится в пламени гремучего газа (отличие от остальных земель) и поэтому светится очень сильно.

Торий=Th. Ат. вес=232·5.

Местонахождение. Встречается в минералах: в торите ($ThSiO_4$) с 50—58% ThO_2 , торинаните, недавно найденном на Цейлоне, с 72—76% ThO_2 и 11—12% UO_2 ¹⁾, гадолините ($SiO_4Be(Y, Ce, La, Di, Th, O)_2Fe$, монаците ($PO_4(Ce, La, Di, Th)$) с 2—8% ThO_2 ; далее в редких ниобатах: самарските, пирохлоре, эвксените и т. п. Торит, монацит и гадолинит разлагаются кислотами, лучше всего серной.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор $Th(SO_4)_2$.

1. $(NH_4)OH$, $(NH_4)_2S$, KOH дают белый осадок $Th(OH)_4$, нерастворимый в избытке осадителя, легко растворимый в разбавленных кислотах. При прокаливании гидрата окиси получается ThO_2 , которая растворяется лишь при долгой обработке концентрированной H_2SO_4 .

2. K_2CO_3 или Na_2CO_3 осаждают белый карбонат, растворимый в избытке осадителя и неосаждающийся из раствора на холоду NH_3 . При кипячении раствор мутнеет и опять проясняется при охлаждении.

3. $(NH_4)_2CO_3$ осаждают белый карбонат, легко растворимый в избытке осадителя; при нагревании до 50° осаждается основной карбонат, снова растворяющийся при охлаждении раствора. NH_3 из этого раствора не выделяет осадка.

4. $BaCO_3$ производит полное осаждение ториевых солей на холоду.

5. K_2SO_4 осаждают $Th(SO_4)K_3 + 2H_2O$, трудно растворимый в воде, нерастворимый в концентрированном растворе K_2SO_4 (отличие от Y). Соответствующее соединение натрия легко растворимо.

6. Щавелевая кислота осаждают из не очень кислых растворов весь торий в виде белой кристаллической щавелевокислой соли, почти нерастворимый в щавелевой кислоте и разбавленных минеральных кислотах.

7. Щавелевокислый аммоний также осаждают щавелевокислый торий, легко растворяющийся при температуре кипения в большом избытке реактива. Раствор остается прозрачным после охлаждения при том условии, если первоначальный раствор тория не содержал слишком много свободной серной кислоты и щавелевокислого аммония было взято достаточное количество. Из кипящего раствора двойной щавелевокислой соли аммония и тория HCl выделяет почти весь торий в виде щавелевокислой соли (отличие от Zr).

¹⁾ Ch. Ztg. Rep. (1901), стр. 91.

В присутствии уксуснокислого аммония щавелевокислый аммоний осадка не образует; HCl выделяет из этого раствора почти весь торий в виде щавелевокислой соли.

8. HF выделяет белый желатинообразный осадок, скоро превращающийся в тяжелый порошок. Подобно HF действует также и KF и т. п. соединения (отличие от Al, Be, Zr и Ti).

9. Na₂S₂O₃ осаждает при температуре кипения весь торий.

Примечание проф. Писаржевского.

При действии 30% раствора перекиси водорода на довольно концентрированный раствор Th(NO₃)₄ выпадает прозрачный студенистый осадок перекиси тория, состава Th₂(O₂H)₃(OH)₅. При действии менее концентрированной перекиси водорода осадок выпадает не тотчас, но через некоторое время (более или менее продолжительное—в зависимости от концентрации перекиси водорода); если эту реакцию вести при обыкновенной температуре, то вскоре после выпадения осадка замечается выделение из него кислорода. Такая же перекись получается еще легче при действии растворов NH₃ и обыкновенной продажной H₂O₂ на соли тория. Полученная тем или иным путем перекись тория не растворяется в избытке перекиси водорода и едкой щелочи и этим отличается от перекиси циркония. [(Писаржевский. «Перекиси и надкислоты», стр. 98 и 107. 1902 г.)]

Реакции сухим путем.

Неизвестны.

Гадолининовые металлы.

Иттрий=У. Ат. вес=89 и Эрбий ¹⁾=Er. Ат. вес=166.

Местонахождение. Иттрий представляет собой существенную составную часть гадолинита (SiO₂Be(F, Ce, La, Di, Th, Er, O)₂Fe) и иттротанталита [(Nb, Ta)O₄Y], изоморфной смеси иттриевых солей танталовой и ниобиевой кислот. Оба эти элемента встречаются также в церите, торите и монаците.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять растворы нитратов Y(NO₃)₃ и Er(NO₃)₃.

Иттрий=У. Ат. в.=89.0.

1. NH₄OH, (NH₄)₂S осаждает белый гидрат, нерастворимый в избытке осадителя.

2. KOH и NaOH выделяют белый гидрат, нерастворимый в избытке осадителя; присутствие винной кислоты не мешает

Эрбий=Er. Ат. в.=166.

Относится, как иттрий.

Относится, как иттрий.

¹⁾ Эрбий не представляет собою простого тела, но состоит, по крайней мере, из трех элементов: гольмия, туллия и диспрозия; отделение их чрезвычайно трудно, и мы ограничимся только приведением реакций этой смеси.

осаждению; выпадает винно-кислый иттрий (отличие от Al, Be, Th и Zr). При прокаливании получается окись, легко растворяющаяся в кислотах.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаждает белый осадок карбоната, легко растворимого в избытке осадителя; после некоторого стояния раствор мутнеет, вследствие выделения двойных солей: $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$,
 $2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

4. K_2CO_3 , Na_2CO_3 образуют белый карбонат, легко растворимый в избытке осадителя; спустя несколько часов выделяется нерастворимая двойная соль.

5. BaCO_3 не осаждает иттрия на холоду, при нагревании осаждение весьма неполное.

6. Щавелевая кислота осаждает белую иттриевую соль щавелевой кислоты, нерастворимую в избытке осадителя, трудно растворимую в разбавленной HCl и заметно растворимую в щавелевокислом аммонии.

7. K_2SO_4 образует двойные соли, растворимые в растворе K_2SO_4 (отличие от Zr, Th, Ce, La, Di).

8. HF дает белый аморфный YF_3 , превращающийся в порошок при нагревании, нерастворимый в H_2O и HF (отличие от Al, Be, U и Ti).

Растворы иттрия не дают спектра поглощения.

Реакции сухим путем.

Окись иттрия сильно светится при накаливании, других реакций нет.

Относится, как иттрий, только раствор не мутнеет при стоянии.

Относится, как иттрий, только раствор не мутнеет при стоянии.

Эрбий не осаждается ни на холоду, ни при нагревании.

Из растворов солей эрбия щавелевая кислота выделяет светло-красный осадок, похожий на песок; в остальном сходен с иттрием.

Также образует двойную соль, растворимую в растворе K_2SO_4 .

Растворы эрбия дают характерный спектр поглощения.

Окись эрбия при накаливании на платиновой проволоке сильно светится зеленоватым светом. При наблюдении в спектроскопе замечается на светлом фоне целый ряд светлых линий, совпадающих с темными полосами спектра поглощения.

Церитовые металлы.

Церий = Ce. Ат. в = 140·25¹⁾. Лантан = La. Ат. в = 138·9.

Дидимий = { Празеодимий = Pr. Ат. в. = 140·5
Неодимий = Nd. Ат. в. = 143·6

Местонахождение. Эти три металла составляют существенную составную часть церита $[(\text{SiO}_3)_6(\text{CeAl})_6\text{Ca}_2(\text{OH})_6]$ и ортита (алланита) $[(\text{SiO}_4)_6\text{Ce}_6\text{Ca}_4(\text{OH})_2]$, кроме того, они почти всегда находятся с гадолинитовыми землями в гадолините и т. п.

Церий.

Церий образует два окисла: Ce_2O_3 и CeO_2 , представляющие собою основные ангидриды и дающие соли. Соли закиси церия, производные Ce_2O_3 , белого цвета, соли окиси церия, производные CeO_2 , окрашены в оранжево-красный цвет.

Реакции мокрым путем.

А. Соли закиси церия.

Следует употреблять раствор азотнокислой соли закиси церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

1. NH_4OH и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ образуют белый осадок $\text{Ce}(\text{OH})_3$, нерастворимый в избытке осадителя, легко растворимый в кислотах. В присутствии винной, лимонной и др. кислот вышеуказанные реактивы не дают осадка (отличие от Y).

2. NaOH и KOH также выделяют белый $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и в присутствии винной и др. кислот. Белый осадок $\text{Ce}(\text{OH})_3$ постепенно переходит на воздухе в желтый, так как окисляется в $\text{Ce}(\text{OH})_4$.

3. K_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ дают белый нерастворимый в избытке осадителя осадок.

4. Щавелевая кислота и щавелевокислый аммоний осаждают белую щавелевокислую соль закиси церия, нерастворимую в избытке реактива, а также в разбавленных минеральных кислотах. При прокаливании остается нерастворимый CeO_2 , окрашенный в светло-коричневый цвет²⁾. Если щавелевокислая соль церия содержит примесь щавелевокислого празеодимия, то получается окисел коричневого цвета, легко растворяющийся, однако, в разбавленных кислотах.

¹⁾ По Робинзону 149·26; по Браунеру 141·22; по Вырубову и Вернэю 139·15; по Келлэ 138·81. Inaugural-Dissertation. Zürich. 1892.

²⁾ Только при условии совершенной чистоты щавелевокислой соли закиси церия после прокаливании остается светло-коричневый CeO_2 ; в присутствии же даже следов празеодимия, большую часть встречающихся в солях церия CeO_2 получается в виде светло-желтого порошка. (Полученная мною неоднократно при моих работах с соединениями церия чистая окись церия CeO_2 была всегда белого цвета с слегка бледно-желтоватым оттенком. Писаржевский).

5. BaCO_3 медленно осаждает на холоду весь церий.

6. K_2SO_4 осаждает кристаллическую двойную соль $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3, 3 \text{K}_2\text{SO}_4]$, трудно растворяющуюся в холодной, легко в горячей воде, совершенно нерастворяющуюся в насыщенном растворе K_2SO_4 (отличие от Y и Er).

Примечание проф. Писаржевского.

При действии концентрированной перекиси водорода (30%) на 17% раствор $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, через $1\frac{1}{2}$ —2 часа начинает выпадать осадок перекиси церия $\text{Ce}(\text{O}_2\text{H})(\text{OH})_3$, имеющий цвет и внешний вид гидрата окиси железа. Гораздо легче немедленно этот осадок получается при действии на раствор $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ смеси небольшого избытка раствора аммиака с раствором обыкновенной 3%-й перекиси водорода (в избытке).

Осадок перекиси церия нерастворим в избытке перекиси водорода и едкой щелочи (отличие от перекиси циркония). [Л. Писаржевский. «Перекиси и надкислоты». 1902 г., стр. 103 и 113].

В. Соли окиси церия.

Следует употреблять раствор азотнокислой соли окиси церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ или двойную азотнокислую соль окиси церия и аммония $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4, 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Характерным для всех солей окиси церия является их красивая оранжево-красная окраска, далее их склонность к образованию труднорастворимых основных солей.

Образование соединений окиси церия. Как уже было упомянуто, гидрат закиси церия на воздухе желтеет, так как он постепенно переходит в гидрат окиси. Этот переход совершается тотчас при действии хлора или хлорноватокислых солей. При пропускании хлора в соль закиси церия в присутствии КОН это окисление происходит быстро; белый $\text{Ce}(\text{OH})_3$ окрашивается в светло-желтый цвет. Образующийся при этом $\text{Ce}(\text{OH})_4$ легко растворяется в разбавленных кислотах; раствор окрашен в оранжево-красный цвет. В концентрированной HCl он растворяется с выделением хлора, образуя соль закиси церия. При прокаливании на воздухе белого гидрата закиси церия последний теряет воду и переходит в CeO_2 , соединение почти белое на холоду (при нагревании оно темно-оранжевого цвета), совершенно нерастворимое в концентрированных HCl и HNO_3 . В присутствии восстанавливающих веществ, как KJ, FeSO_4 , оно растворяется в кислотах, образуя соли закиси церия; так, напр., в концентрированной HCl в присутствии KJ с выделением иода:



Также и в концентрированной H_2SO_4 , CeO_2 растворяется при нагревании, выделяя кислород и образуя соль закиси церия. Путем сплавления с пирокислым калием она легко переводится в растворимое состояние; сплав растворяется в большом количестве горячей воды в присутствии небольшого количества кислоты.

При прокаливании смеси гидратов закиси церия и празеодимия на воздухе получается коричневая масса, содержащая весь церий в виде двуокиси, легко растворяющейся в разбавленных кислотах с образованием солей окиси церия. При растворении в концентрированной HCl происходит выделение хлора и восстановление в соль закиси церия. Концентрированная азотная кислота также растворяет эту смесь с образованием солей закиси и окиси церия; при этом происходит заметное выделение кислорода.

Причина, по которой коричневая масса, содержащая празеодимий, легко растворяется в кислотах, сводится, вероятно, к следующему: CeO_2 , как и MnO_2 и PbO_2 (см. стр. 107 и 146), играет роль кислотного ангидрида; поэтому бурая смесь окислов может содержать празеодимий в виде празеодимиевой соли цериевой кислоты. При обработке этой соли более сильной кислотой образуется празеодимиевая соль этой кислоты с выделением цериевой кислоты (гидрата окиси церия), которая в гидратной форме легко растворяется, образуя соль окиси церия.

Соли закиси церия в кислом растворе окисляются в соли окиси церия:

а) Путем нагревания с PbO_2 и HNO_3 (1 : 2) соли закиси церия окрашиваются в желтый цвет,

б) путем обработки надсерной кислотой и

с) путем электролиза.

Если к кислой соли закиси церия прибавить перекись водорода, то образуется сначала желтая окраска, исчезающая однако с выделением кислорода. Поэтому соли окиси церия восстанавливаются H_2O_2 в соли закиси церия.

Однако, если к соли закиси церия прибавить H_2O_2 и затем очень разбавленного аммиака, то образуется темнооранжевый осадок, $\text{CeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (?), напоминающий приблизительно $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Это есть самая чувствительная реакция на церий; она особенно применима для открытия ничтожных количеств церия в растворах лантана и дидимия.

Основные соли окиси церия. Раствор азотнокислой соли окиси церия, выпаренный до консистенции сиропа на водяной бане, легко растворяется по охлаждению в воде; раствор можно подвергнуть также кипячению, причем последнее не вызовет его помутнения. Но стоит прибавить немного HNO_3 , чтобы тотчас образовался желтый осадок основного нитрата, растворяющегося снова от прибавления большего количества кислоты.

Большое количество воды вызывает в растворе азотнокислой соли окиси церия сильное гидролитическое расщепление; основная соль находится в виде гидрозоля, переходящей от прибавления кислоты в нерастворимую форму, гидрогель.

Так как соли лантана и дидимия при этих условиях не образуют основных солей, то таким свойством церия пользуются для отделения его от лантана и дидимия.

Очень характерным для соединений окиси церия является их способность давать в крепком азотнокислом растворе с азотнокислым

аммиаком легко кристаллизующуюся двойную соль $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4, 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Все соли окиси церия легко превращаются восстановителями в соли закиси, так, напр., алкоголем, HI , SO_2 , H_2S , HNO_2 , H_2O_2 и т. д.

Реакции сухим путем.

Шарик буры в горячем состоянии окрашен в окислительном пламени в темно-красный цвет; на холоду он светло-желтого цвета, почти бесцветен; в восстановительном пламени шарик совершенно бесцветен. В присутствии сильно накаленной двуокиси церия последняя остается в шарике во взвешенном состоянии, отчего он кажется мутным и желтоватым.

Лантан = La. Ат. в = 138.9

Лантан образует только один окисел La_2O_3 , который после сильного прокаливания также растворяется в кислотах, образуя бесцветные соли, раствор которых так же, как и растворы цериевых соединений, не дает спектра поглощения. Благодаря последнему обстоятельству лантан легко может быть отличен от дидимия (неодимия и празеодимия) и эрбиевых металлов.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор азотнокислого лантана, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

1. $(\text{NH}_4)\text{OH}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ осаждают плохо отфильтровываемую белую основную соль.

2. KOH и NaOH осаждают белый гидрат окиси лантана, $\text{La}(\text{OH})_3$, нерастворимый в избытке осадителя. При обработке окисляющими веществами изменения в окраске не происходит¹⁾ (отличие от церия). $\text{La}(\text{OH})_3$ окрашивает в синий цвет красную лакмусовую бумагу и разлагает при нагревании аммонийные соли, выделяя аммиак. Прокаленная окись легко растворяется в разбавленных кислотах.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ выделяет белый нерастворимый в избытке реактива осадок.

4. Щавелевая кислота дает белый кристаллический осадок, нерастворимый в разбавленных минеральных кислотах, а также в щавелевокислом аммонии.

5. K_2SO_4 образует белый кристаллический осадок $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3, 3 \text{K}_2\text{SO}_4]$, нерастворимый в концентрированном растворе K_2SO_4 .

6. Сернокислый лантан растворяется только в ледяной воде; при нагревании насыщенного раствора приблизительно до 30°C происходит обильное выделение соли (отличие от церия).

¹⁾ Предполагают, что H_2O_2 переводит его в высший окисел La_4O_9 (?).

[Исследования П. Меликова и мои показали, что состав перекиси Лантана отвечает формуле $\text{La}_2\text{O}_6 + n\text{H}_2\text{O}$, а не La_4O_9 . (Z. anorg. Ch. XXI. (1899) 70). Писаржевский].

7. Иод. Если к холодному разбавленному уксуснокислому раствору прибавить аммиака и полученный слизистый осадок промыть водой и посыпать небольшим количеством кристаллического иода, то образуется синее окрашивание, постепенно распространяющееся по всей массе и напоминающее собою синее окрашивание иодного крахмала. (Отличие лантана от всех остальных земель.) Синяя окраска уничтожается кислотами и щелочами.

Дидимий = $\left\{ \begin{array}{l} \text{Неодимий} = \text{Nd. Ат. в.} = 143.6. \\ \text{Празеодимий} = \text{Pr. Ат. в.} = 140.5. \end{array} \right.$

Оба эти металла чрезвычайно трудно отделимы друг от друга. Это удастся повторным дробным осаждением их двойных аммонийно-азотнокислых солей.

Неодимий образует, повидимому, только один окисел Nd_2O_3 , который после прокаливания кажется голубоватым и легко растворяется в кислотах, образуя фиолетовые соли, дающие характерный спектр поглощения.

Празеодимий образует зеленовато-белый окисел Pr_2O_3 , который при прокаливании на воздухе переходит в темно-бурую перекись празеодимия Pr_4O_7 ¹⁾. Последняя при нагревании в струе водорода легко восстанавливается в Pr_2O_3 . Pr_4O_7 растворяется в кислотах, выделяя кислород и образуя луково-зеленые празеодимиевые соли, дающие характерный спектр поглощения.

Реакции на дидимий суть реакции на смесь **неодимия** и **празеодимия**.

Следует употреблять раствор азотнокислого дидимия $\text{Di}(\text{NO}_3)_3$.

Дидимиевые соли окрашены в фиолетовый цвет и показывают характерный спектр поглощения (отличие от Се и лантана).

По отношению к $(\text{NH}_4)\text{OH}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, KOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и K_2SO_4 дидимий вполне аналогичен лантану. Щавелевая кислота осаждает красноватую щавелевокислую соль, не отличающуюся в остальном от щавелевокислого лантана.

Тантал = $\text{Ta. Ат. в.} = 181$ и **Ниобий** = $\text{Nb. Ат. в.} = 94$.

Эти два редкие элемента, принадлежащие к группе азота, образуют окислы состава R_2O_5 , которые относятся как ангидриды кислот и, быть может, должны были бы быть рассмотрены в отделе о кислотах. Но так как танталовая и ниобиевая кислоты растворяются при известных

¹⁾ Как показали исследования П. Меликова и Б. Клименко, при действии KOH на раствор азотнокислого или сернокислого празеодимия в перекиси водорода получается темнозеленый желатинозный осадок перекиси празеодимия $\text{Pr}(\text{O}_2\text{H})(\text{OH})_2$ или $\text{Pr}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O}$, который при действии разбавленной H_2SO_4 выделяет H_2O_2 ; кроме этой перекиси существует еще двуокись празеодимия PrO_2 , не обладающая характером перекиси и выделяющая при действии разбавлен. H_2SO_4 озонированный кислород. (Ж. Р. Ф. Х. Общ. 33. 663 (1901), также моя диссертация: «Перекиси и надкислоты», стр. 62 — 63. Смотри также Браунер С. Вл. 1898. I. 1919). Соединение Pr_4O_7 есть очевидно смесь Pr_2O_3 и PrO_2 .

Обзор реакций земельных металлов ¹⁾.

	КОН или NaOH	NH ₄ OH или (NH ₄) ₂ S	K ₂ CO ₃ ²⁾ или Na ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃
Al ₂ O ₃	Белый осадок, растворимый в избытке. Винная кислота препятствует осаждению.	Белый нерастворимый в избытке осадок.	Белый нерастворимый в избытке осадок.	Белый нерастворимый в избытке осадок.	Осаждает при кипячении из почти нейтрального раствора.
BeO	Белый растворимый в избытке осадок, снова выпадающий при кипячении при разбавлении раствора. Винная кислота препятствует осаждению.	Белый нерастворимый в избытке осадок.	Белый осадок, очень трудно растворяющийся в большом избытке.	Белый осадок, легко растворимый в избытке, осаждается при кипячении ³⁾ .	Никакого осадка.
ZrO ₂	Белый нерастворимый в избытке осадок. Винная кислота препятствует осаждению.	Белый нерастворимый в избытке осадок.	Белый несколько растворимый в избытке осадок, из раствора осаждается посредством NH ₄ OH.	Белый растворимый в большом избытке осадок, из раствора осаждается при кипячении.	Белый осадок (смешанный с S), образующийся при кипячении.
ThO ₂	Белый нерастворимый в избытке осадок. Винная кислота препятствует осаждению.	Белый осадок, нерастворимый в избытке, при дробном осаждении выпадает раньше церитовых металлов.	Белый растворимый в избытке осадок, раствор на холоду не дает осадка с NH ₄ OH, мутнеет при нагревании и снова становится прозрач. при охлаждении.	Относится, как K ₂ CO ₃ .	Почти полное осаждение при кипячении.
Y ₂ O ₃	Белый нерастворимый в избытке осадок. Винная кислота не мешает осаждению. Осаждается виннокислый иттрий.	Белый нерастворимый в избытке осадок.	Белый растворимый в избытке осадок. Спустя несколько часов выделяется осадок двойной соли.	Относится, как K ₂ CO ₃ .	Никакого осадка.

Er_2O_3	Розовый нерастворимый в избытке осадок. Винная кислота препятствует осаждению.	Розовый нерастворимый в избытке осадок. Винная кислота препятствует осаждению.	Белый растворимый в избытке осадок. При кипячении весь Er выпадает.	Относится, как K_2CO_3 , но только осадок еще более легко растворяется в избытке осадителя.	Никакого осадка.
Ce_2O_3	Белый нерастворимый в избытке осадок, окрашивающийся постепенно на воздухе в желтый цвет. Винная кислота препятствует осаждению.	Относится, как КОН. Осадок при обработке H_2O_2 окрашивается в оранжевый цвет.	Белый несколько растворимый в избытке осадок.	Относится, как K_2CO_3 .	Никакого осадка.
CeO_2	Желтый $\text{Ce}(\text{OH})_4$, нерастворимый в избытке, растворяется в HCl с выделением Cl и образованием соли закиси церия (Ce_2O_3). После прокаливании не растворяется в кислотах.	Относится, как КОН.	Желтоватый осадок, почти нерастворяющийся в избытке.	Желтоватый осадок, растворяющийся в большом избытке, из раствора снова осаждается при кипячении.	Никакого осадка.
La_2O_3	Белый нерастворимый в избытке осадок. Винная кислота препятствует осаждению.	Относится, как КОН. Основная соль, выделяющаяся разбавленным NH_4OH из уксуснокислого раствора окрашивается подом в синий цвет.	Белый осадок, нерастворимый в избытке.	Относится, как K_2CO_3 .	Никакого осадка.
Di_2O_3	Фиолетовый осадок, нерастворимый в избытке. Винная кислота препятствует осаждению.	Относится, как КОН.	Фиолетовый осадок углекислого дицимия, нерастворимого в избытке.	Относится, как K_2CO_3 .	Никакого осадка.

¹⁾ На основании таблицы К. Глазера. Chem. Zeitung 1896, стр. 612.

²⁾ Здесь имеется в виду разбавленный ²/_v. раствор углекислой щелочи. Насыщенные растворы карбонатов щелочных металлов относятся совершенно иначе, образуя почти со всеми приведенными в этой таблице металлическими солями осадки, которые в избытке насыщенных растворов углекислых щелочей растворяются. (См. С. Arnold. В. В. 38 (1905), стр. 1173.)

³⁾ Этой реакцией пользуются для отделения бериллия от алюминия; отделение, однако, не количественное.

Обзор реакций земельных металлов ¹⁾.

	Щавелевая кислота.	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	HF	BaCO_3	Спектр поглощения.	K_2SO_4
Al_2O_3	Никакого осадка.	Никакого осадка.	Никакого осадка.	Полное осаждение на холоду.	Не дает.	Осадок не образует.
BeO	Никакого осадка.	Никакого осадка.	Никакого осадка.	Полное осаждение на холоду.	Не дает.	Осадок не образует.
ZrO_2	Белый объемистый осадок, растворимый в избытке осадителя, трудно растворимый в очень разбавленной HCl. (См. стр. 386, § 7. Примечание.)	Белый растворимый в избытке осадителя осадок; не выделяется из раствора большим количеством HCl.	Никакого осадка.	На холоду осадок не образуется, неполное осаждение при нагревании.	Не дает.	Конц. раствор K_2CO_3 постепенно выделяет весь цирконий в виде сернокислой цирконовокалиевой соли, легко растворимой в избытке разбавленной HCl. Если осаждавать при нагревании, то выделяется основная соль сернокислого циркония, почти нераств. в HCl.
ThO_2	Белый нерастворимый в избытке осадок, нерастворимый также в минеральных кислотах, растворим в уксуснокислом аммонии.	Белый осадок, растворимый при кипячении в избытке, при охлаждении не выпадает, если только в растворе не было слишком много свободной минеральной кислоты. HCl, прибавл. в больш. кол. выделяет осадок.	Никакого осадка.	Полное осаждение на холоду.	Не дает.	Осаждает двойную соль, нерастворимую в холодном насыщенном растворе K_2SO_4 .
V_2O_5	Белый осадок, нерастворимый в избытке, трудно растворимый в разбавленной HCl.	Белый осадок, растворимый в избытке щавелевокислого аммония.	Белый аморфный осадок, нерастворим. в HF, до прокалывания растворяется в разбавлен. минеральн. кислот.	На холоду никакого осадка, при нагревании неполное осаждение.	Не дает.	Никакого осадка, двойная соль, растворимая в K_2SO_4 .

Er_2O_3	Розовый нерастворимый в избытке осадок, труднорастворимый в разбавленной HCl .	Розовый едва растворимый при нагревании осадок.	Никакого осадка.	... холоду никакого осадка при нагревании неполное осаждение.	Характерный спектр поглощения.	Не осаждает, двойная соль растворяется в растворе K_2SO_4 .
Ce_2O_3	Белый осадок, нерастворимый в щавелевой и разбавленных минеральных кислотах.	Белый нерастворимый в избытке осадителя осадок.	Никакого осадка.	Медленное, но полное осаждение на холоду.	Не дает.	Осаждает двойную соль, нерастворимую в растворе K_2SO_4 .
CeO_2	Сначала бурый осадок щавелевокислой соли окиси церия, которая от прибавления избытка щавелевой кислоты переходит в соль закиси церия белого цвета, причем выделяется CO_2 .	Относится, как щавелевая кислота.	Никакого осадка.	Полное осаждение на холоду.	Не дает.	Осаждает двойную соль, нерастворимую в растворе K_2SO_4 .
La_2O_3	Белый осадок, нерастворимый в щавелевой и разбавленных минеральных кислотах.	Как щавелевая кислота, не растворяется в $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.	Никакого осадка.	Полное осаждение на холоду.	Не дает.	Осаждает двойную соль, нерастворимую в растворе K_2SO_4 .
Di_2O_3	Фиолетовый нерастворимый в избытке осадок. Соль в том же состоянии показывает в отраженном свете известный спектр поглощения.	Относится, как щавелевая кислота.	Никакого осадка.	Полное осаждение на холоду.	Характерный спектр поглощения.	Осаждает двойную нерастворимую в K_2SO_4 соль.

¹⁾ См. таблицу К. Глазера (C. Glaser). Ch. Zeitung. 1896, стр. 612.

Анализ гадолинита (церита).

Гадолинит содержит: SiO_2 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Ce_2O_3 , Di_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , BeO , CaO , MgO , Na_2O , H_2O и часто металлы группы H_2S .

Около 2 гр. растертого в тонкий порошок минерала многократно выпаривают досуха на водяной бане с концентр. HCl , прибавляя небольшое количество HNO_3 . Происходит полное разложение минерала. Сухую массу смачивают 2 ж. с. концент. HCl , дают последней действовать $\frac{1}{4}$ часа, затем, прибавив около 100 куб. с. воды, отфильтровывают от SiO_2 . В фильтрате находятся металлы. Для отделения металлов H_2S -группы фильтрат насыщают H_2S и фильтруют. Осадок исследуют по таблице IX, стр. 354. Фильтрат освобождают от H_2S кипячением и затем постепенно приливают его к кипящему разбавленному раствору щавелевой кислоты при постоянном помешивании, после чего по охлаждению фильтруют:

Осадок содержит Ce, La, Di, Y и Er в виде щавелевокислых солей.

Раствор: Be, Al, Fe, Ca, Mg, и Na.

Осадок промывают водой, сушат и прокалывают в фарфоровой чашке, причем получается смесь оксидов редких металлов, окрашенная в коричневый цвет. Растворяют в возможно малом количестве HNO_3 , предварительно прибавив немного алкоголя (для превращения соли окиси церия в соль закиси), выпаривают на водяной бане досуха, растворяют в возможно малом количестве воды и к раствору прибавляют избыток нейтрального твердого K_2SO_4 , оставляют на ночь, фильтруют и промывают несколько раз концентрированным раствором K_2SO_4 .

Осадок содержит Ce, La и Di в виде $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{SO}_4$.

Раствор Y и Er в виде $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{SO}_4$.

Прибавив немного HCl , осадок растворяют в воде, осаждают щавелевой кислотой, промывают, сушат, прокалывают и растворяют образовавшиеся окислы в возможно малом количестве HCl , осторожно осаждают возможно малым избытком NaOH , пропускают хлор до насыщения и фильтруют.

Осадок $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$.

Раствор LaCl_3
и DiCl_3 .

Осаждают щавелевой кислотой, фильтруют, прокалывают, растворяют в возможно малом количестве HNO_3 , выпаривают досуха, растворяют в воде и исследуют раствор спектроскопом. Черные полосы поглощения указывают на присутствие Er.

Осаждают посредством NH_4OH и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, фильтруют и пробуют фильтрат обычным путем на Mg и Na. Осадок, содержащий $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, FeS и CaC_2O_4 , отфильтровывается, промывается, сушится, слабо прокаливается и обрабатывается концентр. HCl и 1 куб. с. HNO_3 на водяной бане до полного растворения; избыток кислоты удаляют, растворяют в малом количестве H_2O , осаждают аммиаком и фильтруют. В фильтрате теперь находится только кальций, который выделяется и открывается обычным путем в виде карбоната. Осадок, состоящий из $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, растворяют в возможно малом количестве HCl , выпаривают почти досуха и приливают большой избыток раствора углекислого аммония, дают постоять $\frac{1}{4}$ часа и фильтруют; если $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ ¹⁾ остаются переставленными, к фильтрату, содержащему железо и окрашенному в бурый цвет, прибавляют несколько капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, отфильтровывают образовавшееся FeS и продолжают до тех пор прибавлять $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и фильтровать, пока не прекратится образование черного осадка. Фильтрат, освобожденный от железа, кипятят продолжительное время и фильтруют.

Промывают, растворяют в HNO_3 , к

Подкисляют HCl , кипятят и осаждают щавелевой кисло-

желто-оранжевому раствору приливают H_2O_2 до обесцвечивания и прибавляют разбавленного аммиака. Образующийся при этом буро-красный осадок указывает на присутствие Se .

той, фильтруют, промывают, сушат, прокалывают, растворяют окислы в возможно малом количестве HNO_3 и исследуют раствор посредством спектроскопа; черные полосы поглощения указывают на присутствие Di .

Реакция на La :

К раствору прибавляют уксуснокислого аммония и осаждают на холоду очень разбавленным аммиаком, фильтруют через азбест, трижды промывают водой и на осадок кладут крупинку ноды. Появляющееся через несколько минут синее окрашивание указывает на присутствие La .

Реакция на Y .

К раствору прибавляют HF ; образование белого аморфного осадка, нерастворимого в HF , указывает на присутствие Y .

Осадок.

Раствор.

Основная углекислая соль бериллия.

Растворяют в HCl , к раствору приливают избыток KOH ; образующийся при этом осадок растворяется. Разбавляют несколько водой и кипятят. Образование белого осадка указывает на присутствие Be .

Не подвергается дальнейшему исследованию.

¹⁾ На железо и алюминий пробуют обыкновенным путем.

обстоятельствах в сильных кислотах и осаждаются из этих растворов аммиаком и сернистым аммонием, то мы ими здесь займемся.

Местонахождение. Эти два элемента встречаются в природе в форме метакислот в изоморфных минералах танталите $[(\text{TaO}_3)_2\text{Fe}]$ и ниобите $[(\text{NbO}_3)_2\text{Fe}]$.

В танталите часть танталовой кислоты и часть железа замещены всегда изоморфной ниобиевой кислотой и марганцем. Ниобит в этом отношении вполне аналогичен с танталитом.

В форме пирокислот оба элемента встречаются в изоморфной смеси в иттротанталите $[(\text{Ta}_2\text{O}_7)_3\text{Y}_4]$ и $[(\text{Nb}_2\text{O}_7)_3\text{Y}_4]$ и, наконец, особенно тантал—в виде заместителя фосфорной кислоты в монаците $[\text{PO}_4(\text{Ce}, \text{La}, \text{Di})]$. В вышеназванных минералах почти всегда встречается олово и часто также вольфрам, и, наоборот, часто находят в оловянном камне и вольфрамите небольшие количества ниобиевой и танталовой кислот.

Тантал.

Металлический тантал, лишь недавно приготовленный Wernер von Bolton'ом ¹⁾ в компактных кусках, представляет собою ковкий металл, стально-серого цвета, могущий быть вытянутым в листы и проволоки. Малейшие примеси делают его весьма твердым, более твердым, чем инструментальная сталь. Уд. вес его 16.5 (Pigani), темпер. плавл. при 2250°C. При прокаливании на воздухе он почти не изменяется; он приобретает при этом желтую или синюю побежалость, покрываясь тонким окисным слоем. Тантал не растворяется при кипячении в серной, соляной, азотной кислотах и царской водке.

Плавиковая кислота действует на него медленно; но если танталовую жесть облить в платиновом тигле плавиковой кислотой и слабо нагреть, то металл растворяется, энергично выделяя водород. При этом он поглощает водород, отчего становится хрупким.

При прибавлении к концентрированному раствору в плавиковой кислоте концентрированного раствора едкого кали в таком количестве, чтобы раствор оставался еще кислым, выделяется кристаллический фтористый тантал-калий $(\text{TaF}_7)\text{K}_2$. Если этот раствор выпаривать, с концентрированной серной кислотой до полного удаления плавиковой кислоты и затем по охлаждении обработать небольшим количеством воды, то получается прозрачный раствор, который, при дальнейшем разбавлении водою, мутнеет постепенно, и тотчас при кипячении.

Тантал образует два окисла, Ta_2O_4 и Ta_2O_5 , из которых первый представляет вполне индифферентное тело, а последний—ясно выраженный кислотный ангидрид. В прокаленном состоянии пятиокись тантала не растворяется ни в одной из кислот. Она разлагается при сплавлении с пиросерновокислым калием, но при обработке сплава горячей водой осаждаются весь тантал. Ta_2O_5 вполне улетучивается при прокаливании с фтористым аммонием. Как кислотный ангидрид, Ta_2O_5 легко превращается при сплавлении с едкими щелочами в серебряном тигле в танталовокислую щелочь.

¹⁾ Z. f. Elektrochemie, XI (1905), Heft 6, стр. 45.

Известны мета-и гексатанталаты, причем только последние растворяются в воде.

Калиевая соль гексатанталовой кислоты ($K_8Ta_6O_{19} \cdot 16 H_2O$) растворяется в воде и едком кали, натриевая соль только в воде, но не в едком натре. Все остальные соли танталовой кислоты (танталаты) в воде не растворяются.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор гексатанталовокислого калия.

1. Минеральные кислоты. а) H_2SO_4 выделяет на холоду даже из разбавленных растворов танталовокислой щелочи танталовую кислоту, которая при нагревании выпадает почти количественно. Осажденная разбавленной серной кислотой танталовая кислота растворяется при нагревании в концентрированной H_2SO_4 ; по охлаждении танталовая кислота снова выделяется при разбавлении раствора водой (отличие от ниобиевой кислоты).

б) HCl сначала образует в концентрированном растворе осадок, растворяющийся в избытке реактива; раствор опализирует. Из такого солянокислого раствора H_2SO_4 выделяет танталовую кислоту уже на холоду, но осаждение неполное даже при кипячении.

с) HNO_3 реагирует аналогично HCl .

2. NH_4OH и $(NH_4)_2S$ осаждают из солянокислого раствора танталовой кислоты танталовую кислоту или кислую аммонийную соль ее; винная кислота препятствует осаждению.

3. Тинктура чернильных орешков выделяет из кислого раствора светло-бурый осадок (отличие от ниобиевой кислоты).

4. $K_4[Fe(CN)_6]$ образует в кислом растворе желтовато-белый осадок, буреющий от нескольких капель NH_3 .

5. HF, KF . Из концентрированного раствора танталовой кислоты в плавиковой кислоте KF осаждают трудно растворимую соль K_2TaF_7 , которая выделяется в виде ромбических игл (200 ч. воды растворяют 1 ч. соли) (отличие от ниобия). При кипячении танталокислого калия выделяется весьма трудно растворимое фтороксисоединение ($K_4Ta_3O_7F_{14}$). С помощью этой реакции могут быть открыты малейшие количества тантала в присутствии ниобия.

6. Цинк и HCl не дают окрашенных растворов (отличие от ниобия).

Реакции сухим путем.

Ta_2O_5 совершенно неплавко. Шарик фосфорной соли остается бесцветным, как в окислительном, так и в восстановительном пламени. Прибавление $FeSO_4$ не вызывает кроваво-красного окрашивания (отличие от Ti).

Ниобий.

Металлический ниобий очень сходен с танталом; он легче подвержен действию кислот и плавится при $1950^\circ C$ ¹⁾.

Ниобий образует три окисла, а именно Nb_2O_2 , Nb_2O_4 и Nb_2O_5 , из которых последний представляет собою кислотный ангидрид, а первые

¹⁾ *Werner von Bolton* Chem. Zentralbl. 1905, I, стр. 586.

два суть индифферентные тела. Nb_2O_5 , подобно Ta_2O_5 , в прокаленном состоянии нерастворим в кислотах, но переводится в растворимое состояние при сплавлении с пирокислым калием. Сплав растворяется в холодной воде, но снова выделяет при нагревании ниобиевую кислоту. Путем сплавления с КОН или K_2CO_3 образуется легко растворимая в воде калиевая соль гексаниобиевой кислоты ($K_8Nb_6O_{19} + 16 H_2O$). Натриевая соль этой кислоты в едком натре нерастворима, а в воде растворима.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор калиевой соли гексаниобиевой кислоты.

1. Минеральные кислоты выделяют из растворов щелочных солей ниобиевой кислоты белый аморфный осадок ниобиевой кислоты, незначительно растворимый в избытке реактива. Концентрированная H_2SO_4 растворяет при нагревании ниобиевую кислоту, и раствор остается прозрачным при разбавлении его водою (отличие от тантала).

При кипячении разбавленного раствора происходит почти полное выделение ниобиевой кислоты.

При действии кипящей HCl на ниобиевую кислоту растворяется только незначительная часть последней; если кислоту слить с осадка, то весь остаток, нерастворившийся в HCl , растворится в воде¹⁾.

2. NH_4OH и $(NH_4)_2S$ осаждают из сернокислого раствора ниобиевую кислоту, растворяющуюся в HF .

3. Тинктура чернильных орешков дает оранжево-красный осадок.

4. $K_4[Fe(CN)_6]$ выделяет светло-желтый осадок.

5. $[KF_2]H$. Из раствора ниобиевой кислоты в большом количестве плавиковой кислоты KF выделяет легко растворимый ниобиево-фтористый калий $K_2Nb_2F_7$ (12·5 ч. H_2O растворяют 1 ч. соли). При разбавлении раствора водою образуется еще более легко растворимое фтороксисоединение, не выделяющееся при кипячении раствора (отличие от тантала).

6. цинк вызывает в кислом растворе ниобиевой кислоты красивую синюю окраску, через некоторое время делающуюся бурой. (Отличие от тантала.)

[7. H_2O_2 . Нижеприведенные, чрезвычайно характерные и чувствительные реакции на ниобий, предложены недавно П. Меликовым и Е. Ельчаниновым (Ж. Р. Х. Общ. 1905 г., стр. 99). Редактор.

I-я реакция. Несколько миллиграммов непрокаленной ниобиевой кислоты растворяют в небольшом количестве HF . К этому раствору прибавляют приблизительно (по весу) вдвое меньшее количество KF . При этом образуется двойная соль состава $NbOF_3 \cdot 2 KF \cdot H_2O$. Эта соль окрашивается при прибавлении перекиси водорода в слабо-желтый цвет, бледнеющий или исчезающий при выпаривании: образуются фторонаднииобиевый калий $NbO_2F_3 \cdot 2 KF \cdot H_2O$ (соль Пиччини).

Если к этой соли, преварительно смочив ее водою, прибавить каплю раствора перекиси водорода, а затем крепкой H_2SO_4 , то весь осадок растворится с резко желтой окраской.

¹⁾ Это отношение очень напоминает собою металолювицную кислоту, см. стр. 200, § 1.

II реакция. Несколько миллиграммов Nb_2O_5 сплавляют в небольшой серебряной чашке с КОН (3—4 раза больше по весу). Сплавленную массу растворяют в воде, к которой прибавлено небольшое количество раствора перекиси водорода. Раствор нагревают непродолжительное время на водяной бане и затем отфильтровывают. К фильтрату вновь прибавляют несколько капель крепкой перекиси водорода и образующуюся в растворе соль $K_4NbO_4 \cdot 3 H_2O$ осаждают спиртом и эфиром и высушивают на воздухе при обыкновенной температуре. Воздушно-сухую соль растворяют в воде и, прибавив каплю перекиси водорода, разлагают 60%—70% серной кислотой. Разложившаяся соль принимает желтый цвет от присутствия надниобиевой кислоты.

III. Открытие следов ниобия, примешанных к танталу.

1) Один грамм $Ta_2O_5 \cdot 2 H_2O$ обрабатывают фтористоводородной кислотой; к раствору прибавляют KF (вдвое меньше по весу, чем было взято Ta_2O_5). Если получающуюся двойную соль выпарить на водяной бане до удаления HF и прибавить H_2O_2 , то получается соль Пиччи. После выпаривания эту соль смачивают небольшим количеством воды и перекиси водорода, а затем прибавляют крепкой серной кислоты; при этом моментально появляется желтый цвет, если тантал заключал примесь ниобия. Цвет тем заметнее, чем больше ниобия. Удобнее всего продукт реакции рассматривать в отраженном свете, сравнивая с бесцветной жидкостью.

Если к 1 гр. Ta_2O_5 прибавить 0.001 гр. ниобиевой кислоты (0.1%), то известная проба Мариньяка не обнаруживает присутствия ниобия. Вообще реакция Мариньяка непригодна, если имеется менее 0.3% ниобия. Указанная же реакция обнаруживает ниобий и тогда, если его имеется не более 0.1%.

2) Один грамм танталовой кислоты сплавляют с 3—4 гр. едкого кали в серебряной чашке. После обработки водою и прибавления перекиси водорода осаждают спиртом калиевую соль надтанталовой кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают спиртом и эфиром и высушивают на воздухе. Воздушно-сухую соль растворяют в небольшом количестве воды и, прибавив несколько капель крепкой перекиси водорода, разлагают 60%—70% серной кислотой. В присутствии следов надниобиевой кислоты смесь принимает бледно-желтый цвет.

При обеих описанных реакциях следует испытываемые вещества не слишком разбавлять реактивами.

3) Двойные соли фторотанталовой кислоты (K и NH_4) обрабатывают крепкой перекисью водорода и образующиеся двойные соли фторнадтанталовой кислоты осаждают спиртом. Вновь растворив в разбавленной перекиси водорода (10%—15%) и вновь осадив спиртом, получают соль, где часть фтора замещена остатком перекиси. После 4—5 кратной подобной обработки осадок растворяют в разбавленной (10%—15%) перекиси водорода, причем появляется желтоватый цвет, если даже ниобия не больше 0.1%.

4) Незначительное количество упомянутой выше фторнадтанталовой соли помещают на крышке платинового тигля и прибавляют приблизительно равное по объему количество кристалликов персульфата калия.

Если к этой смеси прибавить 2—3 капли крепкой серной кислоты и слегка нагреть на пламени Бунзеновской горелки, то появляется заметное желтое окрашивание от присутствия следов ниобия ¹⁾].

Реакции сухим путем.

Шарик фосфорной соли в восстановительном пламени окрашивается в синий, фиолетовый или бурый цвет, смотря по количеству взятой для реакции ниобиевой кислоты; в присутствии FeSO_4 шарик окрашивается в красный цвет.

Металлы группы H_2S .

Таллий, ванадий, молибден, вольфрам, селен, теллур, родий, палладий, осмий, иридий, рутений.

Таллий = Tl. Ат. вес = 204.1.

Уд. в. = 11.9. Т. пл. = 301.7° С.

Местонахождение. Распространение таллия в природе весьма скудно. Его находят в небольших количествах во многих пиритах, далее, как спутника калия, в карналлите и сильвине, в некоторых слюдовых породах, содержащих литий, и во многих минеральных водах. В больших количествах его встречают как заместителя серебра в минерале крукезите $[(\text{AgTlCu})_2\text{Se}]$ правильной системы и в берцелианите $[(\text{CuAgTl})_2\text{Se}]$ ромбической системы. Таллиевые минералы, как таковые, неизвестны. Главным источником для получения таллиевых соединений служат отбросы на сернокислых заводах, перерабатывающих колчеданы, содержащие таллий.

По цвету, мягкости, весу к удельному весу и низкой точке плавления металлический таллий напоминает собою свинец.

Свинец	Таллий
Уд. в. 11.254—11.388	11.9
Точка плавления 322°С	301.7°С

Таллий одновалентен; он легко растворяется в серной и азотной кислотах, но не в соляной. Он образует два окисла: закись Tl_2O и окись таллия Tl_2O_3 . Оба они представляют собою основные ангидриды. образующие соли закиси и окиси таллия.

Реакции мокрым путем.

А. Соединения закиси таллия.

Соединения закиси таллия большею частью бесцветны и растворимы в воде; не растворимы сернистый, хлористый, бромистый, иодистый и хромовокислый таллий. Закись таллия представляет собою

¹⁾ Эта чрезвычайно чувствительная реакция не была опубликована; о ней мне любезно сообщили П. Мельков и Е. Ельчанинов, за что и приношу им свою благодарность.

бесцветный порошок, водный раствор которого показывает щелочную реакцию и на воздухе жадно поглощает двуокись углерода.

Следует употреблять раствор сернокислой соли закиси таллия Tl_2SO_4 .

1. H_2S не дает осадка в минерально-кислых растворах солей закиси таллия; в нейтральном растворе происходит неполное, а в уксусно-кислом растворе полное осаждение черного сернистого таллия Tl_2S . Поэтому Tl_2S легко растворяется в минеральных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте и сернистых щелочах. На воздухе происходит быстрое окисление сернистого таллия в сернокислую соль закиси таллия.

2. $(NH_4)_2S$ выделяет весь таллий в виде Tl_2S .

3. KOH , $NaOH$ или NH_4OH не дают осадка.

4. Углекислые щелочи образуют только в очень концентрированных растворах осадок, так как углекислая соль закиси таллия легко растворяется (100 частей воды растворяют 5 частей соли).

5. HCl образует тяжелый белый осадок хлористого таллия $TlCl$, очень мало растворяющегося в воде и еще меньше в воде, содержащей соляную кислоту (1 часть $TlCl$ растворяется при обыкновенной температуре в 16.000 и при 100° в 800 частях воды).

6. KI выделяет даже из весьма разбавленных растворов желтый иодистый таллий TlI ; это—самая чувствительная реакция на таллий.

7. Хромовокислые щелочи осаждают желтую хромовокислую соль закиси таллия Tl_2CrO_4 , нерастворимую в холодной азотной или серной кислотах.

8. $H_2[PtCl_6]$ осаждают светло-желтый хлороплатинат таллия $Tl_2[PtCl_6]$, который почти нерастворим в воде; 1 часть растворяется в 15585 частях H_2O при $10^\circ C$ и в 1948 частях при $100^\circ C$.

9. $Al_2(SO_4)_3$ При выкристаллизовывании раствора сернокислого таллия с сернокислым алюминием и лучаются блестящие, бесцветные октаэдры таллиевых квасцов $(SO_4)_2TlAl + 12 H_2O$.

По своему большому удельному весу и нерастворимости галлоидных соединений, таллий очень похож на свинец; напротив, он приближается к щелочным металлам, по растворимости и щелочной реакции гидрата закиси и карбоната и по своей способности давать нерастворимый хлороплатинат и квасцы.

В. Соединения окиси таллия.

Соединения окиси таллия не получают или, по крайней мере, не легко получают из соответственных соединений закиси, за исключением хлорного таллия, образующегося при действии хлорной воды на хлористый таллий. Остальные соединения окиси таллия получают путем растворения окиси таллия¹⁾ в кислотах. От соединений закиси таллия они существенно отличаются своей легкой разлагаемостью в водном растворе. Так, сернокислая соль окиси таллия $Tl_2(SO_4)_3$ разлагается при кипячении ее водного раствора на H_2SO_4 и бурый

¹⁾ Концентрированная серная кислота не действует на Tl_2O_3 на холоду, но только при нагревании. Значительно легче растворяется в кислотах гидрат $TlO(OH)$.

гидрат окиси таллия $Tl(OH)_3$; точно так же относится и нитрат окиси таллия.

Хлорный таллий, $TlCl_3$, представляет собою расплывающееся, очень легко разлагающееся вещество; уже при 100° происходит обильное выделение хлора и образование соли закиси таллия.

KOH , $NaOH$, NH_4OH осаждают из всех солей окиси таллия бурый $Tl(OH)_3$, переходящий при сушении на воздухе в $TlO(OH)$; $Tl(OH)_3$ трудно растворим в кислотах, а также в избытке едких щелочей.

Солянокислые и хромовокислые щелочи осадка не образуют.

KJ образует осадок иодистого таллия с выделением иода.

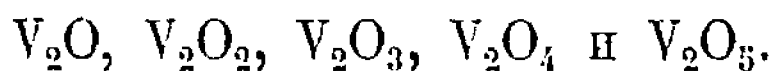
Реакции сухим путем.

Таллиевые соли окрашивают несветящееся пламя бунзеновской горелки в великолепный изумрудно-зеленоватый цвет. Спектр таллия состоит из одной зеленой линии.

Ванадий = V. Ат. вес = 51.2.

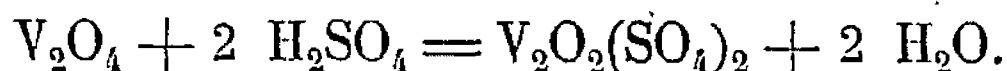
Ванадий встречается в минералах: ванадините ($Pb_3(VO_4)_3Cl$), моттрамитте ($((CuPb)_5V_2O_{10} + 2H_2O)$), карнотите¹⁾, во многих глинах и почти во всех гранитных породах.

Ванадий образует подобно азоту пять окислов:



Первые три окисла суть ангидриды оснований, а последние два обладают вполне выраженным характером ангидридов кислот.

V_2O_4 есть ангидрид ванадистой кислоты $V_2O_2(OH)_4$. Этот окисел представляет собою синий порошок, растворяющийся в концентрированных кислотах с образованием диванадиловых солей ($VO =$ ванадил, $V_2O_2 =$ диванадил), окрашенных в синий цвет:

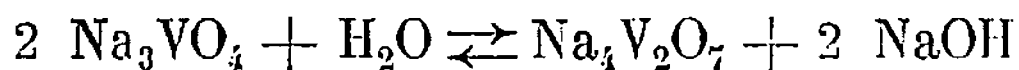


При осторожном прибавлении к сернокислому диванадилу Na_2CO_3 или NH_3 осаждается ванадистая кислота серо-белого цвета, раствор которой в кислотах, как раствор ангидрида, синего цвета, а раствор в щелочах бурого цвета. Соединения диванадила легко образуются при восстановлении растворов пятиокси ванадия в минеральных кислотах посредством сернистой кислоты (см. стр. 403), и вследствие их красивой синей окраски ими пользуются для открытия ванадия.

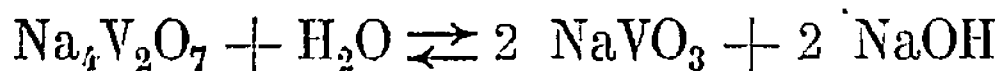
V_2O_5 (ангидрид ванадиевой кислоты) представляет собою легко плавящееся, но нелетучее кристаллическое тело оранжево-красного цвета. В воде V_2O_5 очень мало растворяется, раствор окрашен в желтый цвет и имеет слабовислую реакцию; напротив, в концентрированных растворах едких щелочей ангидрид ванадиевой кислоты легко растворяется, образуя соли ванадиевой кислоты (ванадаты).

¹⁾ По *Friedel'ю* и *E. Cumenge* (Zentralbl. 1899, I. стр. 898) карнотит содержит 18.0% V_2O_5 и 52—55% UO_3 , (далее, K, Ca, Ba, H, As, P). *Hillebrand* и *Ransome* Am. Journ. of Science. Том X, 1900, стр. 138.

Для ванадиевой кислоты, как и для фосфорной, известен целый ряд солей, а именно: мета-, пиро-, орто и поливанадиевокислые соли, из которых наибольшим постоянством обладают соли метаванадиевой кислоты, а наименьшим—ортованадиевой кислоты. Так напр., водный раствор ортованадиевокислого калия или натрия уже на холоду подвергается расщеплению под влиянием гидролиза на соль пирокислоты и едкую щелочь:



а при кипячении образуется метасоль:

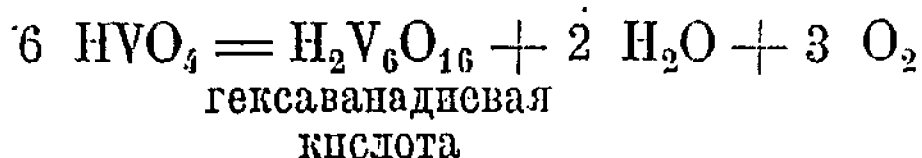
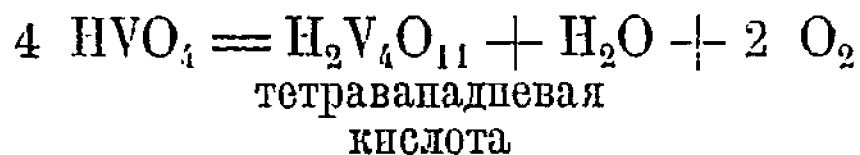
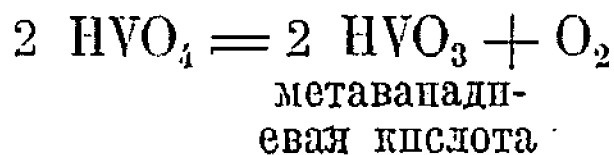


Щелочные соли мета-, пиро- и ортованадиевой кислот бесцветны или окрашены в бледно-желтоватый цвет, соли поливанадиевых кислот, напр., тетра- и гексаванадиевой ($\text{R}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ и $\text{R}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$), интенсивно окрашены в оранжевый или красный цвет. Вот почему бесцветные или бледно-желтые растворы мета-, пиро- и ортованадиевокислых солей окрашиваются при подкислении в интенсивно-оранжевый цвет.

Примечание проф. Писаржевского.

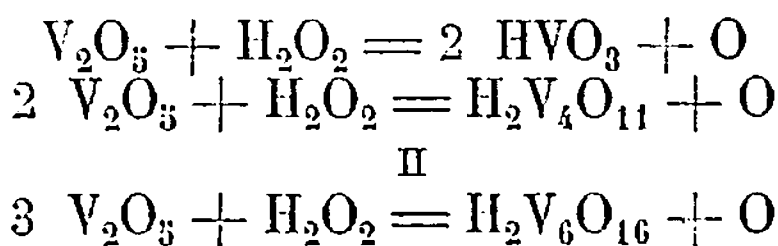
Пятиокись ванадия V_2O_5 растворяется, как показали мои опыты, в водном растворе химически чистой перекиси водорода (в избытке). При этом получается красного цвета раствор надванадиевой кислоты HVO_4 .

При стоянии этого раствора надванадиевая кислота разлагается с выделением кислорода и образованием различных ванадиевых кислот.



В последнем случае раствор остается красноватым (цвет $\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$). В остальных случаях красный цвет раствора постепенно переходит в желтый.

Эти же ванадиевые кислоты получаются при действии H_2O_2 на избыток V_2O_5 :



(Л. Писаржевский. «Перекиси и надкислоты» 1902 г., стр. 196—205).

Реакции мокрым путем.

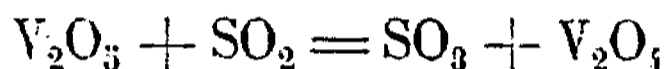
1. NH_4Cl . Если к раствору какой-либо ванадиевокислой соли щелочного металла прибавить куски нашатыря, то выделяется бесцветная аммонийная соль метаванадиевой кислоты, трудно растворимая в концентрированном растворе хлористого аммония:



2. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ не дает осадка, но окрашивает растворы ванадиевокислых щелочей в вишневокрасный цвет, образуя сульфсоли, из которых при подкислении разбавленной серной кислотой выделяется **бурый V_2S_5** ¹⁾, растворяющийся в едких, углекислых и сернистых щелочах с красным цветом.

3. H_2S не образует осадка в кислых растворах ванадиевой кислоты, но восстанавливает последнюю в соединения диванадила, отчего раствор окрашивается в синий цвет.

4. Восстановители, как **SO_2 , H_2S , HBr** , алкоголь, щавелевая и винная кислоты, сахар и т. п. восстанавливают кислые растворы ванадиевой кислоты в синюю соль ванадила:



HJ восстанавливает ванадиевую кислоту в зеленую соль ангидрида V_2O_3 .



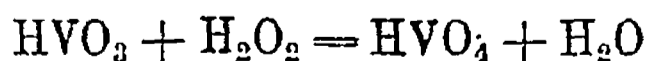
Зеленая окраска выступает только по удалении пода после продолжительного кипячения.

Металлы, как цинк, алюминий и кадмий, обуславливают еще дальнейшее восстановление ванадиевой кислоты, которое узнается по окрашиванию раствора: сначала в синий, затем в зеленый и, наконец, в фиолетовый цвет.

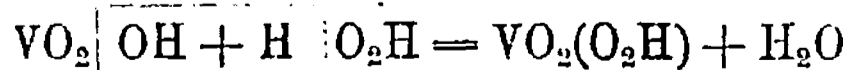
5. H_2O_2 . При взбалтывании кислого раствора ванадиевой кислоты с несколькими каплями H_2O_2 появляется красно-бурое окрашивание жидкости²⁾. При взбалтывании с эфиром последний не окрашивается. Эта реакция весьма чувствительна.

¹⁾ Выделение пентасернистого ванадия не количественное; отфильтрованный раствор окрашен всегда в синий цвет и содержит открываемые количества соли ванадила.

²⁾ Краснобурое окрашивание обуславливается образованием надванадиевой кислоты:



или правильное



Так следует писать эту реакцию, если мы будем рассматривать надкислоты, как смешанные ангидрокислоты, происходящие путем выделения воды из одной или нескольких частиц кислоты и одной или нескольких частиц перекиси водорода.

Писаржевский.

6. Азотнокислая соль закиси ртути осаждает из нейтрального раствора белую ванадиевокислую соль закиси ртути, растворимую в азотной кислоте.

7. Уксуснокислый свинец осаждает желтый ванадиевокислый свинец, растворимый в азотной кислоте.

Открытие ванадия в горных породах (Hillebrand)¹⁾.

5 гр. тонко растертой руды сплавляют на паяльнике со смесью из 20 гр Na_2CO_3 и 3 гр. NaNO_3 . Выщелачивают водою, образовавшийся ванадат восстанавливают алкоголем и фильтруют. Фильтрат может содержать: **As, P, Mo, Cr, V, W**. Его почти нейтрализуют HNO_3 (необходимое для этого количество HNO_3 определяется приблизительно в отдельной пробе), выпаривают затем почти досуха, выщелачивают водою и фильтруют. К полученному щелочному раствору прибавляют азотнокислой соли закиси ртути, причем осаждаются соли закиси ртути фосфорной, мышьяковой, хромовой, молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой кислот наряду с основной углекислой солью закиси ртути. Прокипятив и отфильтровав, осадок сушат и, сняв его с фильтра, его озоляют в платиновом тигле, сплавляют остаток с малым количеством Na_2CO_3 и выщелачивают водою. Желтый цвет раствора указывает на присутствие **Cr**. Из раствора подкисленного серной кислотой, выделяют посредством H_2S следы Pt, Mo и As, фильтруют, кипятят в струе CO_2 , выпаривают и удаляют избыток серной кислоты путем осторожного нагревания в воздушной бане; растворяют в 2—3 ж. с. воды и прибавляют несколько капель H_2O_2 : буро-желтая окраска указывает на присутствие V.

Для открытия ванадиевой кислоты в присутствии хромовой E. Champagne²⁾ рекомендует взбалтывать раствор, подкисленный серной кислотой с избытком перекиси водорода и эфиром. Синяя окраска эфирного раствора указывает на присутствие хрома, желтая окраска водного раствора—на присутствие ванадия.

Реакции сухим путем.

Шарик буры при слабом насыщении остается бесцветным в окислительном пламени, при сильном насыщении окрашивается в желтый цвет, а в восстановительном пламени в зеленый.

Молибден = Mo. Ат. вес = 96.0.

Молибден встречается в природе в виде молибденового блеска (MoS_2), желтой свинцовой руды (PbMoO_4) и повелита (CaMoO_4). В своих соединениях молибден является 2-, 3-, 4- и 6-валентным элементом и образует следующие окислы:

MoO , Mo_2O_3 , MoO_2 и MoO_3 .

Первые три суть ангидриды оснований, а MoO_3 обладает ясно выраженным характером кислотного ангидрида. Он представляет собою

¹⁾ Amer. Journ. of. Science. Том VI. 1898, стр. 209.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1904, II, стр. 1167.

белую, при нагревании желтоватую массу, которая плавится и только при очень высокой температуре летуча. На более холодных частях тигля осаждаются бесцветные прозрачные ромбические листочки MoO_3 . Последний в воде очень мало растворим, напротив, легко растворим в щелочах и аммиаке. Производимая от ангидрида MoO_3 молибденовая кислота H_2MoO_4 представляет собою твердое тело, легко получающееся при подкислении молибденовокислой щелочи и растворяющееся в избытке кислоты (отличие от вольфрамовой кислоты.¹⁾ Важнейшей молибденовокислой солью в продаже является кислый молибденовокислый аммоний состава: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор молибденовокислого аммония.

Щелочные соли молибденовой кислоты растворяются в воде, остальные большей частью нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах.

1. Разбавленные кислоты осаждают из концентрированных растворов молибденовокислых щелочей белую H_2MoO_4 , растворимую в избытке реактива.

Концентрированная серная кислота. При выпаривании в фарфоровой чашке почти досуха следов какого-нибудь молибденового соединения с одной каплей концентрированной серной кислоты, отвердевающая после охлаждения масса окрашивается в интенсивный синий цвет. Очень чувствительная реакция.

2. H_2S сначала окрашивает растворы молибденовокислых солей в синий цвет, но затем постепенно осаждает бурый трехсернистый молибден MoS_3 , который растворяется в сернистом аммонии; из этого раствора, окрашенного в бурый цвет, кислоты снова выделяют MoS_3 .

От прокаливания на воздухе или при обработке концентрированной серной кислотой сернистый молибден переходит в трехокись молибдена или молибденовую кислоту.

3. Цинк. При действии цинка на подкисленный соляной или серной кислотой раствор молибденовой соли происходит окрашивание раствора сначала в синий, затем в зеленый и наконец в бурый цвет. Точно также реагируют и другие восстановители, как SnCl_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и т. под.

4. KCNS не производит никакого изменения в кислых растворах молибденовокислой соли, но в присутствии цинка или SnCl_2 получается кроваво-красное окрашивание раствора (роданистый молибден). То же происходит и в присутствии фосфорной кислоты (отличие от железа). При взбалтывании с эфиром в последний переходит роданистый молибден.

5. Фосфорнокислый натрий. Если к раствору молибденовой соли, сильно подкисленному азотной кислотой, прибавить несколько капель

¹⁾ Молибденовая кислота растворяется в избытке даже 2% перекиси водорода. При стоянии из раствора выделяется кислород и желтый осадок надмолибденовой кислоты H_2MoO_5 .

раствора фосфорнонатриевой соли, то получается, спустя некоторое время, уже на холоду и быстрее при нагревании желтый кристаллический осадок фосфорно-молибденово-аммониевой соли (см. «Фосфорная кислота», стр. 296). Подобный же осадок получается при действии мышьяковой кислоты (см. стр. 174).

6. Азотнокислая соль закиси ртути осаждает из нейтральных растворов белую молибденовокислую соль закиси ртути, растворимую в HNO_3 .

7. Уксуснокислый свинец осаждает белый молибденовокислый свинец, растворимый в HNO_3 .

8. Железистосинеродистый калий дает красно-бурый осадок. Реакция весьма чувствительна.

Реакции сухим путем.

Щелочные соли молибденовой кислоты дают при накаливании на угле (с содой или без нее) серый металл и белый налет молибденовой кислоты MoO_3 .

Шарик буры. Все молибденовые соединения при накаливании с бурой в окислительном пламени окрашиваются в желтый цвет; на холоду шарик обесцвечивается; в восстановительном пламени шарик становится темно-бурым и в присутствии большого количества MoO_3 мутнеет.

Вольфрам = W. Ат. вес = 184.

Местонахождение. Вольфрам не очень распространен в природе, тем не менее известен целый ряд хорошо выкристаллизовавшихся вольфрамовых минералов, напр., минералы шеелитовой группы квадратной системы.

Шеелит (CaWO_4), шеелева медная руда ($(\text{CaCu})\text{WO}_4$), рейнит (FeWO_4), штольцит (шеелева свинцовая руда) (PbWO_4). Эти минералы кристаллизуются в квадратной системе и образуют с повелитом (CaMoO_4) и вольфенитом (желтой свинцовой рудой) (PbMoO_4) интересную изоморфную группу. Другую интересную группу вольфрамов, кристаллизующихся в одноосной системе, составляют гюбнерит (MnWO_4), **вольфрамит** [$(\text{MnFe})\text{WO}_4$] и ферберит (FeWO_4). Важнейший из них — вольфрамит, содержащий большею частью небольшие количества кремневой, танталовой и ниобиевой кислот. Вольфрам образует два окисла: WO_2 и WO_3 .

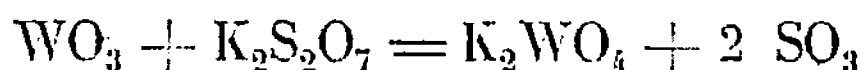
WO_2 представляет собою бурый порошок, легко получающийся путем восстановления WO_3 в струе водорода при темно-красном калении. Так как двуокись вольфрама пирофорна, то ее необходимо предварительно охлаждать в атмосфере водорода. При сильном прокаливании в струе водорода WO_2 восстанавливается до серого металла, не изменяющегося на воздухе. Это свойство вольфрама важно для его количественного определения.

WO_3 есть кислотный ангидрид; он получается при прокаливании вольфрамовой кислоты, аммонийной соли и соли закиси ртути вольфрамовой кислоты; далее, путем окисления двуокиси вольфрама при прокаливании на воздухе.

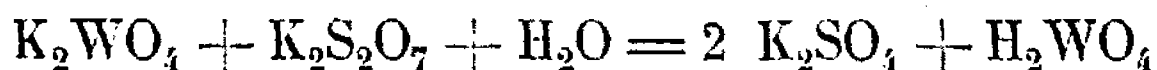
Трехокись вольфрама представляет собою порошок канареечно-желтого цвета, нерастворимый в воде и разбавленных кислотах и лишь мало растворимый в концентрированной соляной и плавиковой кислотах. Она легко растворяется при нагревании в едком кали или натре, также и в аммиаке, но в последнем далеко не так легко, как в первых. Наиболее легкий способ перевода трехокиси вольфрама в растворимое состояние состоит в сплавлении ее с углекислым натрием, причем переход ее в вольфрамовокислый натрий сопровождается выделением ангидрида угольной кислоты:



При сплавлении с пироксернокислым калием она превращается в вольфрамовокислый калий:



Вольфрам при обработке сплава волюю обыкновенно не переходит в раствор, потому что сплав сдержит всегда, наряду с вольфрамовокислым калием, избыток пироксернокислого калия, который при обработке вольфрамовокислой соли водой, разлагает ее, выделяя нерастворимую в воде и кислотах вольфрамовую кислоту:



В тех случаях, когда обрабатываемый водой сплав не содержит пироксернокислого калия в избытке, достаточном для вышеуказанного разложения, вольфрам переходит в раствор, но не количественно. Если к воде прибавить немного серной кислоты, то вольфрам совсем не растворяется. Этим свойством вольфрама пользуются для его отделения от титана. Но если к воде прибавить углекислого аммония, то вся вольфрамовая кислота переходит в раствор. Последним свойством пользуются для отделения вольфрамовой кислоты от кремневой.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор вольфрамовокислого натрия.

1. Минеральные кислоты (HCl, HNO₃, H₂SO₄) выделяют на холоду белый аморфный осадок вольфрамовой кислоты, содержащей воду $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾. При кипячении раствора образуется безводная желтая вольфрамовая кислота H₂WO₄, которая нерастворима в разбавленных кислотах и значительно растворяется в концентрированной HCl.

При промывании вольфрамовой кислоты необходимо всегда употреблять воду, содержащую какую-нибудь кислоту или соль, потому что вольфрамовая кислота с чистой водой дает псевдорастворы, отчего получается мутный фильтрат (см. стр. 70 § 1 и стр. 161 § 6).

Фосфорная кислота относится к вольфрамовокислым щелочам иначе, чем остальные минеральные кислоты; она дает белый осадок, растворяющийся в избытке реактива, потому что последняя образует

¹⁾ Вишняя кислота препятствует осаждению.

с вольфрамовокислыми щелочами легко растворимые соли комплексной фосфорно-вольфрамовой кислоты, например $OP(WO_3)_{12}(ONa)_3$.

При кипячении вольфрамовой кислоты с ее щелочной солью первая постепенно переходит в раствор, образуя метавольфрамовокислую щелочь:



Минеральные кислоты не дают осадка с растворами метавольфрамовокислых солей. Но при продолжительном кипячении раствора с избытком кислоты растворимая метавольфрамовая кислота постепенно переходит в обыкновенную вольфрамовую кислоту, выпадающую из раствора:



2. H_2S не выделяет осадка из кислого раствора.

3. $(NH_4)_2S$ не дает осадка с вольфрамовокислыми щелочами; из подкисленного же раствора выделяется светло-бурый осадок трехсернистого вольфрама WS_3 , образующий с водой псевдорастворы и совершенно нерастворимый в соляных растворах. В $(NH_4)_2S$ трехсернистый вольфрам снова легко растворяется.

4. Восстановители. При действии цинка и HCl на раствор вольфрамовокислой щелочи осаждающаяся при этом соляной кислотой вольфрамовая кислота окрашивается в синий цвет. Эта синяя окраска обуславливается образованием промежуточного окисла W_2O_5 .

5. $SnCl_2$ дает желтый осадок, который при нагревании с HCl окрашивается в красивый синий цвет. Эта реакция—одна из чувствительнейших реакций на вольфрамовую кислоту.

5. Азотнокислая соль закиси ртути осаждает из нейтрального раствора белую вольфрамовокислую соль закиси ртути.

6. Уксуснокислый свинец осаждает из нейтрального раствора белый вольфрамовокислый свинец.

Реакции сухим путем.

Шарик фосфорной соли остается бесцветным в окислительном пламени, в восстановительном он окрашивается в синий цвет, переходящий в кроваво-красный в присутствии небольшого количества $FeSO_4$.

Селен = Se. Ат. вес = 79.2.

Уд. вес = 4.28 — 4.5; Т. пл. = 200° С.

Местонахождение. Хотя селен распространен в природе в достаточной мере, тем не менее он встречается в небольших количествах, главным образом, как заместитель серы в сернистых соединениях свинца, меди, серебра и ртути, а именно, в виде клаусталита $(PbSe)$, борцелианита $[(Cu, Ag, Tl)_2Se]$, науманита $[(Ag_2, Pb) Se]$, тиманита $(HgSe)$, лебрахита $[(Pb, Hg)Se]$, онофрита $[Hg(SeS)]$, эйкайрита $[(Ag, Cu)_2Se]$. Далее, он встречается в очень малых коли-

чествах в некоторых пиритах и медных колчеданах и именно эти чрезвычайно бедные селеном минералы служат источником почти для всего продажного селена. При обжигании этих руд при производстве серной кислоты почти весь селен попадает в свинцовые камеры, где он осаждается в виде ила, из которого селен получается путем выщелачивания раствором цианистого калия и затем осаждением из раствора какой-либо кислотой:



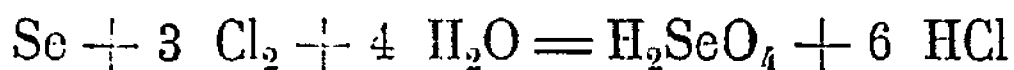
Селен, подобно сере, существует в двух аллотропических формах. Растворимую в сернистом углероде форму получают в виде кирпично-красного порошка путем восстановления селенистой кислоты на холоду посредством сернистого ангидрида и т. п. восстанавливающими веществами. При долгом нагревании красного селена в горячей воде получается черное видоизменение селена, нерастворимое в сернистом углероде.

При накаливании на воздухе селен сгорает синеватым пламенем, распространяя запах гнилой редьки, в двуокись селена SeO_2 , белое кристаллическое тело, возгоняющееся в атмосфере кислорода. Селен образует один окисел SeO_2 , ангидрид селенистой кислоты и две кислоты: селенистую H_2SeO_3 и селеновую H_2SeO_4 .

Селенистая кислота H_2SeO_3 получается при окислении селена азотной кислотой, в виде длинных, бесцветных игол, легко растворяющихся в воде, а также путем растворения SeO_2 в воде. На воздухе селенистая кислота не переходит, как сернистая кислота, в высшую степень окисления, но восстанавливается до селена (вследствие действия пыли и т. п.), выделяющегося в виде красного порошка. Селенистая кислота двухосновна и образует средние и кислые соли.

Из средних солей в воде растворяются только щелочные соли, кислые же соли все растворимы.

Селеновую кислоту H_2SeO_4 получают в растворе, пропуская хлор через воду, в которой взвешен селен или растворена селенистая кислота:



Путем сплавления селена с содой и селитрой получают селеново-кислый натрий.

Селеновая кислота двухосновна; она относится как перекись, так что при кипячении с концентрированной соляной кислотой выделяет хлор, восстанавливаясь в селенистую кислоту:



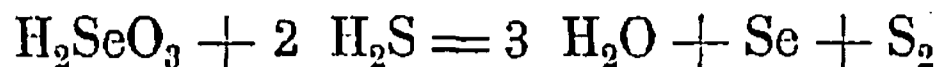
Реакции мокрым путем.

А. Селенистая кислота.

Следует употреблять раствор селенистоокислого калия или селенистой кислоты.

1. H_2S выделяет из растворов селенистоокислой соли, подкисленных соляной кислотой, или из водного раствора селенистой кислоты:

лимонно-желтый осадок, состоящий из смеси селена и серы, легко растворяющийся в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$:



2. Восстановители SO_2 , SnCl_2 , FeSO_4 , Zn , Fe , HI ¹⁾, сернокислый гидразин ²⁾ (N_2H_4 , H_2SO_4) солянокислый гидроксилламин ³⁾ (NH_2OH , HCl) восстанавливают селенистую кислоту в растворе соляной кислоты до красного селена, который при продолжительном нагревании становится черным. H_3PO_3 осаждает только из горячего концентрированного HCl -раствора, а не из холодного разбавленного, металлический селен.

3. BaCl_2 образует в нейтральных растворах селенистокислой соли белый осадок селенистокислого бария BaSeO_3 , растворимого в разбавленных кислотах.

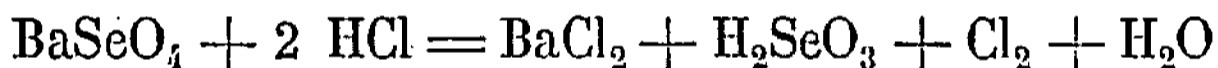
4. CuSO_4 дает зелено-синий кристаллический осадок (отличие от селеновой кислоты).

В. Селеновая кислота.

Следует употреблять раствор селеновокислого калия K_2SeO_4 .

1. H_2S не дает осадка, но при кипячении раствора с соляной кислотой селеновая кислота восстанавливается в селенистую, после чего выпадает осадок лимонно-желтой смеси из селена и серы.

2. BaCl_2 дает белый осадок селеновокислого бария BaSeO_4 , нерастворимого в воде и разбавленных кислотах, но растворяющегося при кипячении с соляной кислотой, причем выделяется хлор:



3. CuSO_4 не дает осадка.

4. SO_2 не восстанавливает селеновой кислоты.

Исследование серной кислоты на присутствие селена по Драгендорфу ⁴⁾.

Растворяют немного кодеина в концентрированной серной кислоте и прибавляют 5—6 капель исследуемой на присутствие селена серной кислоты.

Появление зеленого окрашивания характерно для селена. Реакция очень чувствительна.

Реакции сухим путем.

Все селеновые соединения, смешанные с содой и накаленные посредством паяльной трубки на угле, дают характерный запах гнилой редьки.

При накаливании селенового соединения на асбестовой нити в верхнем восстановительном пламени Бунзеновской горелки происходит восстановление до металла. На стекле пробирки ⁵⁾, наполненной водой

¹⁾ Peirce, Z. f. anorg. Ch. 12, стр. 409.

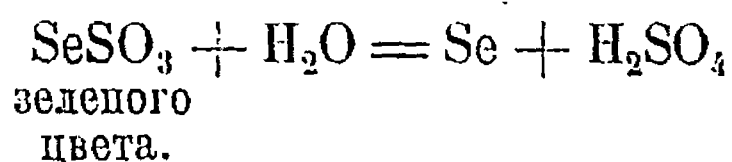
²⁾ P. Janasch и Müller, B. V. 1898, стр. 2388.

³⁾ P. Janasch и Müller, B. V. 1898, стр. 2388.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1900, 944.

⁵⁾ См. стр. 30.

и помещенной непосредственно над пробой, конденсируется красный налет селена. Если теперь эту пробирку с селеновым налетом на стекле вставить в более широкую пробирку с несколькими каплями концентрированной серной кислоты ¹⁾ (предварительно опорожнив первую от воды так, чтобы наружные стенки ее не смочились), то селен растворяется в концентрированной серной кислоте ²⁾, и раствор окрашивается в зеленый цвет. От прибавления небольшого количества воды к раствору из последнего выделится красный селен (отличие от теллура):



Теллур — Te. Ат. вес — 127.6.

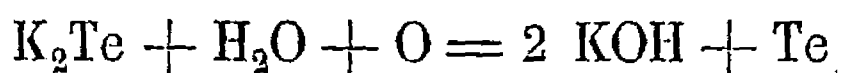
Уд. в. = 6.1 — 6.4. Т. пл. = 450° С.

Теллур еще менее распространен в природе, чем селен; он встречается всегда в виде теллуристых соединений, особенно благородных металлов, напр., как калаверит ((Au, Ag)Te₂), креннерит ((Au, Ag)Te₂), силванит ((Au, Ag)Te₄), нагнагит (Au₂Sb₂Pb₁₀Te₆S₁₅), колорадит (HgTe) и теллуристое серебро (Ag₂Te); далее, следы его находятся в тасманийском свинцовом блеске и во многих американских медных рудах. Эммонзит из Крипл-Крика (Колорадо) есть теллуристая соль окиси железа, с 70.71% TeO₂ и 22.76% Fe₂O₃ ³⁾. Теллур представляет собою синевато-белое хрупкое тело, плавящееся при 450° и перегоняющееся в струе водорода.

Теллур сгорает на воздухе с сине-зеленым пламенем в двуокись теллура. Он нерастворим в сернистом углероде и окисляется азотной кислотой в теллуристую кислоту. При сплавлении с цианистым калием без доступа воздуха теллур превращается в теллуристый калий:



легко растворяющийся в воде, причем раствор окрашивается в вишнево-красный цвет. При пропускании воздуха в этот раствор теллур осаждается в виде черного порошка (отличие от селена).



Таким путем его можно отделить от селена: для этого из водного раствора сплава обоих элементов с цианистым калием осаждают теллур, пропуская в раствор воздух, а из фильтрата выделяют селен посредством HCl. Теллур образует два окисла: TeO₂ и TeO₃.

Двуокись теллура или ангидрид теллуристой кислоты TeO₂ представляет собою белое тело, которое, плавясь при умеренном жаре, дает желтую жидкость. Двуокись теллура не возгоняется (отличие от SeO₂). Она почти нерастворима в воде, мало растворима в аммиаке

¹⁾ Серную кислоту предварительно несколько минут нагревают почти до кипения в платиновом тигле, чтобы ее вполне обезводить, и затем охлаждают в эксикаторе.

²⁾ Медленно на холоду, быстро при нагревании.

³⁾ W. Hillebrand, Am. Journ. Soc. 1904, Vol. XVIII.

и разбавленных кислотах, напротив, легко растворима в концентрированных кислотах и едком кали. В умеренно-крепкой серной кислоте TeO_2 растворяется, образуя основную сернокислую соль $\text{Te}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4$ и в азотной кислоте с образованием основного нитрата $\text{Te}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_3$.

Эти соединения под влиянием воды претерпевают сильное гидролитическое расщепление, выделяя нерастворимую теллуристую кислоту, которая тотчас отщепляет воду и дает ангидрид.

При растворении TeO_2 в едком кали получается теллуристокислый калий K_2TeO_3 . В воде растворяются только щелочные соли теллуристой кислоты.

Трехокись теллура или ангидрид теллуровой кислоты TeO_3 получается при нагревании H_2TeO_4 . Ангидрид теллуровой кислоты, желтый порошок, при кипячении с водою не соединяется с последней; он не растворяется в азотной кислоте и почти не растворяется при кипячении в концентрированной HCl , но растворяется при нагревании в крепком растворе едкого кали (но не едкого натра), образуя теллуровокислый калий K_2TeO_4 .

Теллуровую кислоту $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, представляющую собою весьма слабую кислоту¹⁾, получают в виде бесцветной кристаллической массы путем окисления теллуристой кислоты хромовой кислотой и осаждением затем концентрированной азотной кислотой. Таким способом полученная кислота, легко растворяющаяся в воде, превращается концентрированной соляной кислотой в теллуристую кислоту, причем выделяется хлор. Теллуровая кислота легко растворяется в едком кали и натре, образуя в воде растворимые теллуровокислые щелочи, раствор которых имеет сильнощелочную реакцию.

При умеренном нагревании гидрата теллуровой кислоты получается безводная кислота H_2TeO_4 в виде белого порошка, совершенно отличающаяся от кислоты, содержащей воду. В то время как водная кислота легко растворяется в воде и щелочах и претерпевает полное восстановление в теллуристую кислоту при кипячении с концентрированной соляной кислотой, безводная кислота (H_2TeO_4) не растворяется в воде или кипящем едком натре, и только следы ее изменяются при кипячении с концентрированной соляной кислотой, но она легко растворяется при нагревании в едком кали.

В воде растворяются только щелочные соли теллуровой кислоты, остальные представляют большую частью аморфные, растворимые в кислотах осадки.

Реакции мокрым путем.

А. Теллуристая кислота.

Следует употреблять раствор теллуристокислого калия K_2TeO_3 .

1. H_2S осаждает из кислых растворов бурый TeS_2 , легко растворимый в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

¹⁾ См. Купо В. Haberlein, Dissert. стр. 105. Basel 1898.

2. Восстанавливающие вещества: SO_2 осаждает из разбавленного солянокислого раствора весь теллур (черный), осаждение происходит также и в присутствии винной кислоты; напротив, SO_2 не осаждает теллура из крепкого солянокислого раствора даже при кипячении (отличие от селена). Для опыта следует употреблять 200 куб. с. соляной кислоты уд. в. 1.175 (см. т. II, стр. 178).

SnCl_2 и Zn выделяют из неслишком кислого раствора черный теллур.

H_3PO_3 осаждает теллур только из концентрированного, но не из холодного, разбавленного раствора.

FeSO_4 не восстанавливает ни теллуристой, ни теллуровой кислот (отличие от селена).

3. HCl дает белый осадок H_2TeO_3 , растворимый в избытке осадителя.

В. Теллуровая кислота.

Следует употреблять раствор теллуrowокислого калия K_2TeO_4 .

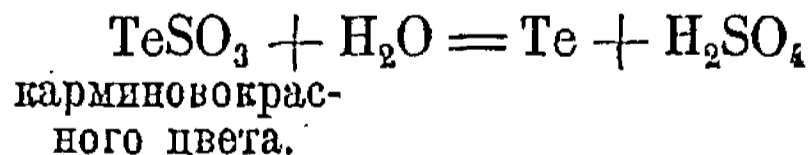
1. HCl осадка не дает, но выделяет при кипячении хлор; и при разбавлении раствора водою осаждается теллуристая кислота.

2. H_2S и восстанавливающие вещества действуют при нагревании, как на H_2TeO_3 .

3. Свинцовые соли осаждают весьма трудно растворимую свинцовую соль теллуровой кислоты.

Реакции сухим путем.

Все теллуровые соединения выделяют при накаливании в верхнем восстановительном пламени металлический теллур, который, будучи осажден на внешней поверхности, охлаждаемый изнутри пробирки в виде черного налета, может быть, как указано при соответствующей реакции с селеновыми соединениями, растворен в концентрированной серной кислоте. Раствор окрашен в карминово-красный цвет (отличие от селена) и от прибавления воды из него выделяется черный теллур:



Платиновые металлы.

Платина, палладий, родий, осмий, рутений и иридий.

О платине уже говорилось на стр. 212.

Палладий = Pd. Ат. вес = 106.5.

Уд. вес = 11.8. Т. пл. = 1500°C¹⁾.

Местонахождение. Платиновые металлы образуют изодиморфную группу (т.-е. соединение диморфизма с изоморфизмом. Перев.),

¹⁾ *Violle*, Compt. rend. 87, стр. 981.

причем только для палладия известны обе формы, а именно правильная и гексагональная (ромбоэдрическая).

а) Ряд системы правильной.	б) ряд системы гексагональной
Платина (Pt, Fe)	Иридий осмий (сыссерскит) (Ir, Os)
Иридий (Ir, Pt)	Осмистый иридий (невьянскит) (Ir, Os, Pt, Rh, Ru) или (Os, Ir, Rh)
Иридий платина (Pt, Ir, Rh)	
Палладий (Pd, Pt, Ir)	Палладий (Pd, Pt, Ir).

Свойства. Палладий в прокатанном, ковном или литом виде имеет почти серебристо-белый цвет; выделенный из растворов он представляет черный порошок. Взвешенный в воде в тонко-измельченном виде он пропускает только красные лучи. Из всех платиновых металлов палладий имеет самую низкую температуру плавления, а именно 1500°C .

При слабом накаливании на воздухе палладий покрывается синей побежалостью (образуется Pd_2O), при сильном накаливании окисел разлагается.

Отношение к кислотам. В то время как на все остальные платиновые металлы кислоты, кроме царской водки, не действуют, палладий растворяется в разбавленной теплой азотной кислоте (также и на холоду, если он сплавлен с другими металлами, Cu, Ag и т. п.); образующийся раствор $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ окрашен в бурый цвет.

Тонко измельченный осажденный палладий растворяется в соляной кислоте при доступе воздуха, а также, хотя и менее легко, в серной кислоте. Эти самые кислоты не действуют на компактный металл. При сплавлении его с кислым серноокислым калием он превращается в легко растворимый PdSO_4 .

Лучший растворитель для палладия — царская водка.

В мелкораздробленном состоянии 1 объем палладия поглощает почти 700 объемов водорода и обладает весьма значительной каталитической способностью. При одновременном пропускании водорода и кислорода (воздуха) над тонко раздробленным, слабо накаленным палладием водород сгорает в воду, точно так же окись углерода сгорает до конца в двуокись углерода. Метан сгорает лишь при более сильном накаливании палладия, причем сгорание крайне неполное; его таким путем можно отделить от H и CO (см. т. II, газовый анализ).

Палладий образует с кислородом два окисла с ясно выраженным основным характером: PdO и PdO_2 , от которых производятся два ряда солей, — соли закиси и окиси палладия, первые с двухвалентным, последние с четырехвалентным палладием.

Соединения закиси палладия наиболее прочны; соединения окиси палладия проявляют всегда склонность к переходу в соединения закиси.

Путем растворения тонкораздробленного палладия в хлористоводородной кислоте получается хлористый палладий PdCl_2 ; последний получается еще легче при растворении металла в царской водке. В последнем случае раствор содержит смесь хлористого и хлорного

палладия. При выпаривании раствора досуха, хлорный палладий отщепляет хлор и сполна переходит в хлористый палладий. Таким образом, остаток после выпаривания при обработке водой дает раствор хлористого палладия. Так как хлорный палладий уже при выпаривании переходит в хлористое соединение, то, что само собою разумеется, он не может существовать в теплых растворах.

Реакции палладия мокрым путем.

А. Соединения закиси палладия.

Следует употреблять раствор хлористого палладия PdCl_2 .

1. H_2S осаждает из кислых и нейтральных растворов черный сернистый палладий PdS , нерастворимый в сернистом аммонии, растворимый в кипящей соляной кислоте и очень легко в царской водке.

2. KOH или NaOH осаждает бурую основную соль, растворимую в избытке осадителя. В подкисленном соляной кислотой растворе хлористый калий осадка не дает (отличие от платины).

3. Na_2CO_3 осаждает бурый гидрат закиси палладия $\text{Pd}(\text{OH})_2$, растворяющийся в избытке осадителя и снова осаждающийся при кипячении.

4. NH_4OH выделяет мясокрасный осадок $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]_n$ ¹⁾, который растворяется легко в избытке аммиака; из полученного бесцветного раствора (содержащего хлористый палладодиамин $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$) при подкислении соляной кислотой выделяется желтый кристаллический хлористый палладозамин $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

Хлористый палладозамин очень трудно растворим в разбавленной соляной кислоте и служит для получения чистого палладия.

В растворе азотнокислой соли закиси палладия аммиак не дает осадка, но обесцвечивает буро-желтый раствор, образуя азотнокислый палладодиамин $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$.

5. NH_4Cl дает растворимую комплексную соль: $[\text{PdCl}_4](\text{NH}_4)_2$.

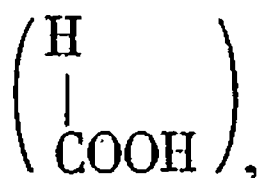
6. KCl образует в концентрированных растворах труднорастворимый красно-бурый $[\text{PdCl}_4]\text{K}_2$ (правильные октаэдры).

7. HJ или KJ дают даже в очень разбавленных растворах черный осадок подистого палладия PdJ_2 , нерастворимого в воде, алкоголе, эфире и HJ , растворимого в KJ и NH_3 . (Эта и нижеследующая реакция суть самые характерные для палладия).

8. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ выделяет желтовато-белый студенистый осадок цианистого палладия $\text{Pd}(\text{CN})_2$, трудно растворимого в HCl , легко растворимого в KCN и NH_3 .

При накаливании остается губчатый металл.

9. Восстанавливающие вещества H_2SO_3 , муравьиная кислота



¹⁾ Это соединение не идентично, но изомерно с хлористым палладозамином, и ему часто приписывают формулу $[\text{PdCl}_2, \text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

цинк, железо, а также FeSO_4 , Cu_2Cl_2 ¹⁾, алкоголь и CO ²⁾ восстанавливают палладиевые соли до металла.

Хлористое олово в присутствии HCl дает сначала красный, затем бурый и наконец зеленый раствор, который при разбавлении водой становится буровато-красным. В отсутствие кислоты SnCl_2 осаждает отчасти черный металл, причем жидкость над осадком окрашивается в зеленый цвет.

В. Соединения окиси палладия.

дают те же реакции, что и соединения закиси, потому что они легко переходят в последние. Главное отличие состоит в нерастворимости аммонийной соли палладихлористоводородной кислоты. Если концентрированный раствор хлористого палладия взболтать на холоду с хлорной водой и прибавить хлористого аммония, то образуется красный кристаллический осадок $[\text{PdCl}_6](\text{NH}_4)_2$.

Реакции сухим путем.

При прокаливании все соединения палладия разрушаются, выделяя металл, который, после растворения в азотной кислоте или царской водке, легко распознается по вышеприведенным реакциям.

Родий = Rh. Ат. вес = 103.0.

Уд. вес = 12.6. Т. пл. = 2000° С.

Свойства. Родий обладает цветом и блеском алюминия; он труднее плавится, чем платина, точка плавления его при 2000°С; при охлаждении он растрескивается и покрывается вследствие окисления побежалостью. Растворимость родия находится в полной зависимости от степени раздробленности металла.

Выделяющийся из раствора хлористого родия посредством муравьиной кислоты или других восстанавливающих веществ, при температурах до 100°С, чрезвычайно тонко раздробленный металл (родиевая чернь) очень легко растворяется в кипящей концентрированной серной кислоте и еще легче в царской водке. Но после сильного прокаливания тонко раздробленный родий почти не растворяется в царской водке, как и компактный чистый металл.

Если родий находится в сплаве с большими количествами других металлов, напр., со свинцом, цинком, висмутом, медью и т. д., то при обработке сплава кислотой родий будет находиться в тонкораздробленном состоянии и поэтому растворится в царской водке.

¹⁾ В присутствии очень большого количества NaCl или HCl восстановление не происходит.

²⁾ Свойство хлористого палладия — восстанавливаться посредством CO до металла — $(\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HCl} + \text{CO}_2 + \text{Pd})$ дает нам весьма ценное средство для открытия малых количеств CO в газовой смеси, напр., в воздухе. Для этой цели исследуемый воздух просасывают помощью тонкой стеклянной трубки через 10 к. с. раствора, содержащего 1 mgr. PdCl_2 и 2 капли разбавленной HCl . В присутствии CO выделяется черный палладий и раствор постепенно обесцвечивается (См. *Potain* и *Drouin Compt. rend.* 126, стр. 938).

Много родия растворяется также в царской водке, когда он находится в сплаве с большим количеством платины или палладия; наоборот, когда сплав содержит много родия и мало платины, то в царской водке остаются нерастворенными очень большие количества первого и значительные количества второго металла.

При сплавлении с пироксернокислым калием родий переводится в растворимое состояние; при этом образуется сернокислый калий—родий, растворяющийся в воде с желтым цветом, который от прибавления HCl переходит в красный.

Родий образует три окисла RhO , Rh_2O_3 и RhO_2 , обладающие ясно выраженным основным характером. Только полуторная окись (Rh_2O_3) дает соли ¹⁾, из которых самой важной для аналитика является родиево-хлористый натрий, потому что родий в этой форме легче всего растворяется. Эту соль готовят следующим образом. Тонко раздробленный металл тщательно смешивают с двумя частями сухой поваренной соли и смесь слабо прокалывают в фарфоровой лодочке в струе влажного хлора. Образующаяся при этом соль, состава $[\text{RhCl}_6]\text{Na}_3$, легко растворяется в воде (45 частей воды растворяют 1 часть соли). Из раствора выделяются большие, сильно блестящие, темно-красные, отливающие черноватым цветом асимметрические призмы ($[\text{RhCl}_6]\text{Na}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$).

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор родиево-хлористого натрия.

1. H_2S осаждает при долгом действии на холоду, быстрее при нагревании бурый сернистый родий Rh_2S_3 , нерастворимый $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, растворимый в кипящей азотной кислоте.

2. KOH и NaOH сначала не выделяют осадка, но после долгого стояния образуется желтый осадок гидрата окиси родия $[\text{Rh}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}]$, растворимого в избытке реактива; при кипячении выпадает черно-бурый $\text{Rh}(\text{OH})_3$.

Из раствора серно-родиевокалиевой соли KOH тотчас выделяет желтый осадок.

Если к раствору хлористого родия прибавить KOH , то осадок сначала не образуется, но после прибавления алкоголя выделяется черно-бурый гидрат окиси родия.

3. NH_4OH осаждает из концентрированного раствора через некоторое время растворимый в соляной кислоте хлоропурпуреохлористый родий $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3]$, желтого цвета.

4. KNO_2 дает при нагревании с родиевохлористым натрием трудно растворимый в воде оранжево-желтый осадок $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3]$, растворимый в HCl .

5. Восстанавливающие вещества. Муравьиная кислота в присутствии уксусноаммонийной соли осаждает черный металл; также относится и цинк в присутствии кислот.

¹⁾ Сернистокислая соль $4 \text{Rh}(\text{SO}_3), 6 \text{Na}_2\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ была получена Бунзеном.

Реакции сухим путем.

Все родиевые соединения при прокаливании в атмосфере водорода, а также при накаливании с содой с помощью паяльной трубки восстанавливаются до металла, который может быть легко узнаан по своей нерастворимости в царской водке, по способности переходить в растворимое состояние посредством сплавления с пироксернокислым калием и по осаждаемости бурого гидрата окиси при действии КОН и алкоголя.

Осмий = Os. Ат. вес = 191.

Уд. вес = 21.3—22.477. Т. пл. около 2500°C.

Осмий и следующий за ним металл рутений существенно отличаются от остальных платиновых металлов тем, что окислы их летучи.

Свойства осмия. Осмий в компактном виде имеет сине-белый цвет, напоминающий приблизительно цвет цинка; он самый тяжелый из всех тел, и расплавить его можно в электрической печи ¹⁾. Очень мелко раздробленный осмий окисляется на воздухе ²⁾ при обыкновенной температуре, загорается при температуре около 400° и быстро сгорает, образуя четырехокись осмия OsO₄, которая при 100° летуча. Чем плотнее металл, тем более высока должна быть температура накаливания, при которой происходит его окисление.

Отношение к кислотам. В компактном состоянии осмий нерастворим в кислотах, в тонко раздробленном состоянии, в каком он получается путем осаждения из его растворов или при обработке соляной кислотой сплава металла с цинком, осмий растворяется в HNO₃, легче в царской водке, легче же всего в дымящейся азотной кислоте с образованием четырехокиси осмия, которая может быть легко удалена из раствора путем перегонки.

Компактный металл переводят в раствор путем сплавления с NaOH и KNO₃ или KClO₃; сплав содержит соль осмиевой кислоты (OsO₄).

Осмий образует пять кислородных соединений:

OsO	Os₂O₃	OsO₂
Закись осмия	Полуторная окись	Окись осмия
серо-черного цвета,	осмия черного цвета,	черно-серого цвета,
нерастворима в кис-	нерастворима в кис-	нерастворима в кис-
лотах.	лотах.	лотах.
[OsO₃]		OsO₄
Осмистая кислота.		Осмиевая кислота.
Известны только про-		Бесцветные иглы, рас-
изводные ее.		творимы в воде.

¹⁾ F. Mylius и R. Dietz В. В. 1898, стр. 3187.

²⁾ Заметное окисление происходит уже при 200°C (см. *Ot. Sulc, Zeitschr. für anorg. Ch., Bd. XIX, стр. 332*).

Четырехокись осмия (ангидрид осмиевой кислоты) OsO_4 , представляющая собою весьма важное соединение для аналитика, получается или путем окисления металла на воздухе, или растворением мелко раздробленного металла в дымящейся азотной кислоте и царской водке или, наконец, путем сплавления металла с NaOH и KNO_3 или KClO_3 , обработкой сплава азотной кислотой и затем перегонкой полученного продукта. Четырехокись осмия представляет бесцветное кристаллическое тело, возгоняющееся и плавящееся при умеренной температуре и кипящее при 100° с образованием бесцветного пара. Запах пара напоминает хлор; пар этот разъедает слизистую оболочку и сильно ядовит.

Хлорные соединения осмия могут быть получены только сухим путем. Известны OsCl_2 , OsCl_3 и OsCl_4 . Калиевая соль гипотетической осмиевохлористоводородной кислоты $[\text{OsCl}_6]\text{H}_2$ представляет собою темно-красные октаэдры, растворимые в воде; при кипячении водного раствора эта соль разлагается. При накаливании мелко раздробленного осмия с KCl в струе хлора образуется $[\text{OsCl}_6]\text{K}_2$, растворяющаяся в холодной воде с красным цветом.

Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор $[\text{OsCl}_6]\text{K}_2$.

1. Если смесь раствора хлористого осмия с разбавленной азотной кислотой перегонять в маленькой реторте и образующиеся пары пропускать в раствор едкого натра, то последний окрасится в желтый цвет, вследствие образования осмиевокислого натрия. При подкислении такого раствора выделяется четырехокись осмия, которая распознается по своему резкому запаху. При нагревании кислого раствора с малым количеством серноватистокислого натрия образуется бурый осадок сернистого осмия.

2. H_2S осаждает буро-черный сернистый осмий нерастворимый в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

3. KOH , NH_4OH или K_2CO_3 осаждает красно-бурый гидрат окиси $\text{Os}(\text{OH})_4$.

4. Восстанавливающие вещества. Раствор хлористого осмия при нагревании в присутствии HCl с дубильной кислотой или алко-голем окрашивается в темно-синий цвет, так как образуется двуххлористый осмий (OsCl_2); KI окрашивает раствор в темно-пурпурово-красный цвет.

5. Индиго обесцвечивается растворами, содержащими OsO_4 . Серноватистая соль закиси железа осаждает черную двуокись осмия; хлористое олово дает бурый осадок, растворяющийся в HCl , — раствор бурого цвета.

Реакции сухим путем.

Все осмиевые соединения дают при прокаливании в струе водорода металлический осмий.

Рутений = Ru. Ат. вес = 101.7.

Уд. вес кристаллического Ru = 12.261; сплавленного = 11.0.

Т. пл. выше 1950°C.

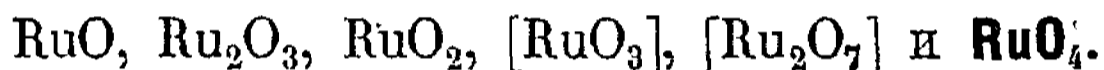
Свойства. Рутений представляет собою порошок от темно-серого до черного цвета или блестящие пористые куски; он хрупок, может быть истерт в порошок и сплавлен в пламени гремучего газа.

При сплавлении часть рутения окисляется с образованием четырехоксида рутения, летучего вещества, которое своим резким запахом напоминает OsO₄. Расплавленный металл растрескивается при охлаждении.

Отношение к кислотам. В кислотах и в царской водке металл очень мало, даже почти совсем нерастворим. При сплавлении с КОН и KNO₃ или KClO₃ он окисляется в рутенистоокислый калий K₂RuO₄.

Путем нагревания до слабого каления с NaCl в струе хлора при слабокалильном жаре образуется растворимая в воде соль [RuCl₆]Na₂. Черно-зеленый сплав растворяется в воде с оранжево-желтой окраской; раствор окрашивает кожу в черный цвет. Рутений не изменяется при сплавлении с K₂S₂O₇.

Рутений образует следующие окислы:

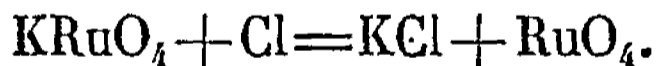


Важнейшим из этих окислов является **RuO₄**.

Последний образуется:

а) Путем обжигания металла или его двуокиси при t° выше 1000° (осмий уже при 400° дает летучую четырехокись).

б) Посредством сплавления металла с КОН и селитрой в серебряном тигле, растворения сплава в воде, насыщения хлором на холоду и затем перегонкой (в реторте):



в) Путем обработки КОН и хлором рутеново-хлористого калия и затем перегонкой полученного продукта.

д) При перегонке рутеново-хлористого калия с KClO₃ и HCl.

При перегонке разбавленных растворов в присутствии разбавленной азотной кислоты не образуется RuO₄ (отличие от осмия).

Четырехокись рутения образует золотисто-желтые, блестящие ромбические иглы, которые весьма летучи и распространяют при этом характерный запах; она кипит при 100° и мало растворима в воде.

Алкоголь и HCl восстанавливают четырехокись рутения в бурожелтый треххлористый рутений RuCl₃ (полторахлорный рутений Ru₂Cl₆). Если к этому раствору треххлористого рутения прибавить аммиака и нагреть с серноватистоокислым натрием, то появляется интенсивная красно-фиолетовая окраска (весьма чувствительная и характерная реакция)

Азотная кислота осаждает из раствора рутенистоокислого калия черный Ru(OH)₃, который дает с HCl оранжево-желтый раствор, содержащий RuCl₃ (полторахлорный рутений).

Реакции мокрым путем.

Следует употребить раствор RuCl_3 .

1. H_2S сначала не дает никакого осадка, но, спустя некоторое время, раствор окрашивается в лазуревосиний цвет, и выделяется бурый сернистый рутений (очень чувствительная и характерная реакция).

2. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ осаждает буро-черный сернистый рутений, трудно растворимый в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

3. KOH и NaOH осаждают черный гидрат окиси рутения $\text{Ru}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах, нерастворимый в щелочах.

4. KCNS вызывает, в отсутствии других платиновых металлов, постепенно красную, пурпурово-красную и при нагревании красивую фиолетовую окраску (весьма характерно).

5. KNO_2 окрашивает раствор в оранжево-желтый цвет, с образованием $[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$; полученный раствор от прибавления малого количества $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ приобретает красивую темно-красную окраску; при прибавлении большего количества $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ выделяется бурый сернистый рутений.

6. Цинк сначала окрашивает раствор хлористого рутения в лазуревосиний цвет, а позже с обесцвечиванием раствора выделяется черный металл.

7. Гидроксиламин восстанавливает четыреххлористый рутений в треххлористый (отличие от платины).

Иридий = Ir. Ат. вес = 193.

Уд. вес = 22.4. Т. пл. 2500°C.

Свойства. Получающийся при прокаливании иридиево-хлористого аммония металл представляет собою серую губчатую массу, едва растворимую в царской водке.

После очень сильного прокалывания металл почти совсем не растворяется в царской водке.

Легче всего растворяется осажденный муравьиной кислотой иридий в мелко раздробленном состоянии или когда он находится в сплаве с другими металлами (Au, Ag). Расплавленный пироксерпокислый калий окисляет его, но не растворяет (отличие от родия). При сплавлении с NaOH и KNO_3 в серебряном тигле иридий окисляется, но образующееся соединение Ir_2O_3 с едким натром только частью растворяется в воде. Нагретое же в царской водке, оно растворяется в последней с черно-красной окраской, образуя $[\text{IrCl}_6]\text{Na}_2$.

Путем нагревания металла в струе хлора с NaCl легко получается $[\text{IrCl}_6]\text{Na}_2$.

Иридий образует следующие окислы:

Ir_2O_3
сине-черного цвета

IrO_2
иглы с металлическим
блеском

и гидрат $\text{Ir}(\text{OH})_4$
индигово-синий порошок.

Характерной для иридия является темная окраска его хлористых соединений.

IrCl_3 ¹⁾	IrCl_4
темно-зеленого и бурого цвета	черного цвета

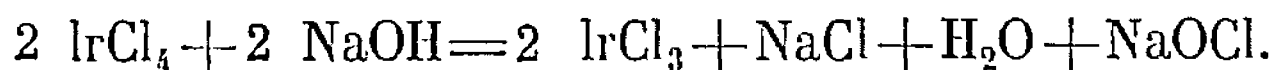
Реакции мокрым путем.

Следует употреблять раствор $[\text{IrCl}_6]\text{Na}_2$.

1. H_2S сначала обесцвечивает раствор с восстановлением четыреххлористого иридия в треххлористый и выделением серы; позже выпадает бурый Ir_2S_3 , легко растворимый в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

2. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ не дает осадка.

3. NaOH , прибавленный в избытке к раствору, обуславливает переход черно-зеленого цвета жидкости в зеленый; при нагревании раствор вскоре краснеет и наконец становится лазуревосиним;



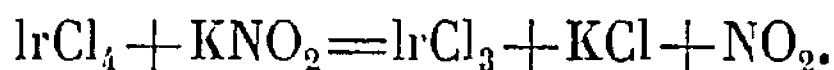
Если к этому раствору, подкисленному соляной кислотой после прибавления небольшого количества алкоголя ²⁾, прибавить хлористого калия, то не произойдет никакого осаждения иридия, потому что образующийся $[\text{IrCl}_6]\text{K}_3$ легко растворяется в воде и растворе хлористого калия (отличие от платины).

4. KCl осаждает черно-бурый осадок калиевой соли иридио-хлористоводородной кислоты $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$, нерастворимый в KCl и алкоголе, труднорастворимый в воде.

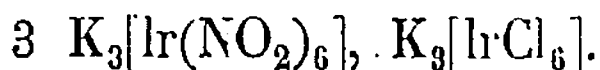
5. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ осаждает темнокрасную аммонийную соль иридио-хлористоводородной кислоты $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, нерастворимую в насыщенном растворе NH_4Cl .

6. Восстанавливающие вещества вызывают большею частью зеленое окрашивание раствора, вследствие восстановления четыреххлористого иридия в треххлористый, или же раствор обесцвечивается с выделением черного мелкодробленного металла.

Так, напр., KNO_2 при нагревании обуславливает появление оливково-зеленого окрашивания:



При кипячении в течение некоторого времени с избытком KNO_2 раствор окрашивается в желтый цвет; и вскоре выделяется иридий в виде желтовато-белого осадка, очень трудно растворимого в холодной HCl и кипяченой воде. Состав его:



Щавелевая кислота, сернокислая соль закиси железа хлористое олово и гидроксилламин восстанавливают четыреххлористый иридий в треххлористый. Цинк восстанавливает его до металла, а также и муравьиная кислота при нагревании в присутствии уксусно-

¹⁾ По *W. Palmær*'у, *Zeitschr. f. anorg. Chemie* 10 (1895), стр. 322—326 существуют, подобно солям окиси хрома, две модификации IrCl_3 : темнозеленая и бурая.

²⁾ Алкоголь служит для восстановления NaOCl в NaCl .

Простой ход анализа при открытии и отделении платиновых металлов.

По Mylius'у и Dietz'у, В. В. 1898, стр. 3187.

Шесть платиновых металлов вместе с золотом и ртутью находятся в растворе, содержащем хлор. Раствор переливают в небольшую реторту, приливают разбавленной HNO_3 , нагревают до кипения и пропускают выделяющиеся пары в раствор NaOH .

Дестиллят.

Оставшийся в реторте раствор (содержит все металлы, кроме осмия).

<p>Желтое окрашивание раствора NaOH указывает на возможное присутствие Os. В этом случае наблюдают запах OsO_4 при подкислении HCl. Если затем прибавить немного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и нагреть, то образуется бурый осадок сернистого осмия Os.</p>	<p>По охлаждению прибавляют несколько куб. сант. эфира, взбалтывают и отделяют оба слоя в разделительной воронке. До тех пор повторяют взбалтывание с эфиром, пока последний не перестанет окрашиваться.</p>	
	<p>Эфирный раствор.</p>	<p>Водный раствор (содержит остальные металлы).</p>
	<p>Если эфирный раствор окрашен в желтый цвет, то в нем может находиться AuCl_3^1. Эфиру дают испариться, остаток растворяют в малом количестве H_2O и пробуют посредством SnCl_2: появление каснева пурпура указывает на присутствие Au.</p>	<p>Прибавив уксусно-кислого аммония и муравьиной кислоты, кипятят с обратным поставленным холодильником несколько часов, затем фильтруют и промывают уксуснокислым аммонием H_2O. Осадок (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Hg). Раствор</p>
	<p>Осадок сушат и прокалывают в фарфоровой лодочке в струе водорода. Если имеется Hg, то последняя испаряется и осаждается на холодных частях трубки в виде серого металлического налета. Прокаленный остаток по охлаждении кипятится с HCl для удаления могущего быть Sn и других осаждаемых муравьиной кислотой металлов. Высушенный остаток тщательно смешивается затем с поваренной солью и прокаливается в струе влажного хлора при температуре темно-красного каления (масса при этом не должна плавиться), после чего растворяют в воде²⁾ и к красно-бурому раствору до тех пор приливают раствор нашатыря, пока еще образуется осадок и, наконец, фильтруют. Осадок $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$. Раствор PdCl_4Na_2 и RhCl_6Na_3.</p>	<p>Оставляют без внимания.</p>
<p>Растворяют в теплой H_2O, прибавляют солянокислого гидроксиламина, охлаждают, снова осаждают нашатырем и фильтруют. Осадок $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, желтого цвета указывает на присутствие Pt. Констатировать микроскопическим исследованием: $\text{Ir}(\text{OH})_3$. Смешивают с</p>	<p>Раствор $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)_3$—$\text{RuCl}_6(\text{NH}_4)_3$.</p> <p>Выпаривают досуха, прокалывают и плавят с KOH и KNO_3 в серебряном тигле, растворяют в воде и отфильтровывают от спне-черного остатка. Остаток, Раствор.</p> <p>Содержит K_2RuO_4. Насыщают на холоду хло-</p>	<p>Медленно выпаривают досуха с избытком NH_3 и выкристаллизовывают остаток из возможно малого количества теплого, разбавленного раствора NH_3. Нерастворимые темные хлопья, содержащие большую часть рутений, отфильтровывают. По охлаждении выделяются желтоватые кристаллы хлоропурпуреохлористого родия, которые отделяют от маточного рассола фильтрованием.</p>

правильные октаэдры.	<p>NaCl и нагревают в струе Cl, растворяют в H₂O и осаждают NH₄Cl: черный осадок указывает на присутствие Ir.</p>	<p>ром, перегоняют из реторты и пропускают пары в подкисленный соляной кислотой алкоголь. Желто-бурое окрашивание указывает на присутствие Ru. Поверочный опыт состоит в нагревании раствора с NH₃ и небольшим количеством Na₂S₂O₃. В присутствии Ru появляется интенсивное красно-фиолетовое окрашивание Ru.</p>	<p>Кристаллы Rh(NH₃)₅Cl₃.</p> <p>Они растворяются в горячей конц. H₂SO₄ с желтой окраской. Небольшую часть кристаллов переводят в раствор посредством NaCl и Cl, растворяют в H₂O и получают розово-красный раствор, из которого в разбавленном состоянии не выделяется осадок посредством NH₄Cl.Rh.</p>	<p>Маточный рассол.</p> <p>Содержит палладий в виде хлористого палладодиамина: Pd(NH₃)₄Cl₂. Пересыщают крепкой HCl, при чем выделяется хлористый палладозамин Pd(NH₃)₂Cl₂. Последний отфильтровывают, сушат в струе водорода при капле и остающийся металл растворяют в конц. HNO₃. После осторожного выпаривания бурого раствора и растворения остатка в воде, к раствору прибавляют цианистой ртути. Желтый осадок указывает на присутствие Pd.</p>
----------------------	---	---	---	--

¹) Хромовая кислота может перейти в эфирный раствор с желтой или синею окраской, а FeCl₃ — с желтой ²). Если при извлечении водой остается остаток, то его отфильтровывают и еще раз подвергают той же обработке; если, все-таки, переведение его в раствор не вполне удастся, то этот остаток нужно путем сплавления с KOH и KNO₃ исследовать на присутствие иридия и рутения.

Примечание. *Mylus* и *Dietz* указывают, что их способом не достигают количественного отделения этих металлов друг от друга, но что он служит только для первоначального ориентирования.

кислого аммония. Присутствие большого количества минеральной кислоты замедляет реакцию восстановления.

7. Хлор. При пропускании хлора при обыкновенной температуре в раствор соли четырехвалентного иридия появляется по W. Palmaer'у¹⁾ красно-фиолетовая окраска; спустя некоторое время окраска исчезает и раствор становится бурым. Точно такое же красное окрашивание наблюдал также и Förster²⁾ на иридиевом аноде в серной кислоте. W. Palmaer полагает, что красная окраска обусловливается образованием более высокой, чем IrO_2 , степенью окисления.

Реакции сухим путем.

При прокаливании с содой в верхнем окислительном пламени получается серый, хрупкий металл, нерастворимый в царской водке.

Отделение платиновых металлов друг от друга.

Отделение платиновых металлов друг от друга принадлежит к труднейшим задачам аналитической химии. Если металлы находятся в растворе, то отделение их может быть успешно произведено по способу, предложенному M. Mylius'ом и R. Dietz'ом³⁾ (см. таблицу).

В компактном состоянии платиновые металлы не могут быть непосредственно переведены в раствор.

В таких случаях металл, по возможности мелко раздробленный (опилки, обрезки), обрабатывается царской водкой, отчего растворяется большая часть платины и палладия вместе с малыми количествами родия и иридия. Остаток, могущий содержать осмий, рутений, родий, иридий, а также еще платину и палладий, высушивают и, смешав его с десятикратным количеством цинка (или свинца), плавят продолжительное время в фарфоровом тигле в струе светильного газа⁴⁾. Платиновые металлы при этом растворяются цинком. По охлаждении сплава в струе светильного газа, полученный королек обрабатывают соляной кислотой, причем цинк растворится, а платиновые металлы остаются в мелко раздробленном состоянии. Последние, отфильтрованные и высушенные, переносятся в фарфоровую лодочку и при температуре темно-красного каления прокаливаются в струе кислорода в трубке из тугоплавкого стекла.

Большая часть осмия улетучивается в виде четырехоксида осмия, пары которой проводят в раствор едкого натра, и открывают, как указано при систематическом исследовании платиновых металлов, по Mylius'у и Dietz'у. Остаток тщательно смешивают с поваренной солью и нагревают в струе влажного хлора, после чего полученную массу

¹⁾ Z. f. anorg. Ch. 10 (1895), стр. 358.

²⁾ Z. f. Elektrochemie 10, стр. 715.

³⁾ В. В. 1898, стр. 3187.

⁴⁾ Платиновые металлы можно очень удобно перевести в растворимое состояние посредством свинца (не цинком) в обыкновенной глиняной курительной трубке. Светильный газ, пропущенный через мундштук трубки, зажигают при выходе его из головки трубки. Вследствие того, что газ непрерывно проходит через расплавленный сплав, последний будет находиться в постоянном движении, отчего произойдет равномерное смешение металлов.

растворяют в воде и производят дальнейшее исследование раствора по вышеприведенной таблице.

Если для превращения платиновых металлов в растворимое состояние, вместо цинка, был взят свинец, то образующийся свинцовый королек растворяют в разбавленной азотной кислоте, причем свинец и большая часть палладия перейдут в раствор. Свинец осаждают вычисленным количеством серной кислоты в виде сернокислого свинца и фильтрат от последнего пробуют на палладий, для чего последний превращают в хлористый палладозамин, а затем в цианистый палладий. Остаток, оставшийся без изменения от действия азотной кислоты, после удаления осмия путем прокаливании в струе кислорода, переводят в растворимое состояние посредством нагревания с поваренной солью по влажной струе хлора, растворяют в воде и исследуют, как уже выше указано ¹⁾.

¹⁾ Относительно более обстоятельного описания методов отделения платиновых металлов я укажу на работы *Sainte-Claire-Daville'*я, *Debray* и *Stas'*а в «Procès verbaux du comité internat, des poids et mesures» 1877—1878 и 1879.