

# ХИМИЧЕСКІЕ РЕАКТИВЫ,

ихъ приготовленіе, свойства, испытаніе и употребленіе.

---

СПРАВОЧНАЯ КНИГА ДЛЯ ХИМИКОВЪ, ТЕХНОЛОГОВЪ,  
СТУДЕНТОВЪ и ФАРМАЦЕВТОВЪ.

---

СОСТАВИЛЪ  
Инженеръ-Технологъ А. И. КОРЕНБЛИТЪ.

---

**2-ое ИЗДАНИЕ,**  
ЗНАЧИТЕЛЬНО ДОПОЛНЕННОЕ и ИЗМѢНЕННОЕ.

(Изданіе собственное).



МОСКВА.

Типографія М. М. Борисенко, Бол. Дмитровка, д. Дворянскаго Собранія.

1902.

## Замѣченныя опечатки.

Стран.	Строка.	Напечатано:	Должно быть:
4	15 снизу.	$\text{NaSO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
36	15 »	изонитроловая	изонитриловая
54	9 »	ходящаго	ходящагося
66	7 сверху.	Georgina	Georgina
78	12 снизу.	Stahtschmidt	Stahlschmidt
79	6 сверху.	уд. в. отъ (7,5—7,9)	уд. в. отъ 7,5—7,9
125	11 снизу.	$\frac{1}{10}$ —норм.	$\frac{1}{10}$ —норм.
»	14 »	$\frac{1}{10}$ —норм.	$\frac{1}{10}$ —норм.
»	17 »	$\frac{1}{10}$ —норм.	$\frac{1}{10}$ —норм.
135	9 сверху.	хонолинъ.	хинолинъ
146	17 снизу.	$\text{AS}_2\text{O}_3$	$\text{As}_2\text{O}_3$
147	19 сверху.	$\text{AS}_2\text{O}_3$	$\text{As}_2\text{O}_3$
148	2 »	$\text{AS}_2\text{O}_3$	$\text{As}_2\text{O}_3$
»	10 »	$\text{AS}_2\text{O}_3$	$\text{As}_2\text{O}_3$
302	1 снизу.	желтый)	желтый
324	9 »	$\text{K}_2\text{PCl}_6$	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$
350	7 »	концентрированной	концентрированной

Въ заголовкѣ нѣкоторыхъ таблицъ вмѣсто напечат. 100 *частицъ* воды слѣдуетъ читать 100 *частей* воды. Примѣчаніе на стр. 56 (внизу) слѣдуетъ читать: см. *Лидовъ*: Бѣленіе, крашеніе и ситцепечатаніе. 1900 г. стр. 29 и *Lueger*: *Lexikon der gesamten Technik*, т. III, стр. 38.

# ПРЕДИСЛОВІЕ

къ 1-му изданію.

При производствѣ химическихъ анализовъ пользуются у насъ, въ большинствѣ случаевъ, какъ пособіемъ, руководствами по аналитической химіи. На русскомъ языкѣ имѣется нѣсколько подобныхъ и притомъ прекрасныхъ руководствъ. Лучшими изъ нихъ слѣдуетъ считать: Аналитическую химію *Н. Меншиуткина*, Руководство къ качественному химическому анализу *Р. Фрезениуса*, изданное п. р. *А. П. Сабаньева*, Минеральный количественный анализъ *Р. Фрезениуса*, изданный п. р. *Н. Тавилдарова* и Аналитическую химію, изданную п. р. *Д. Менделѣева*. Нельзя однако сказать, чтобы перечисленные здѣсь сочиненія вполнѣ удовлетворяли всѣмъ требованіямъ, предъявляемымъ химику аналитическою практикою. Въ самомъ дѣлѣ: они предполагаютъ, что химику даны реактивы вполнѣ чистые. Если же требуется приготовить самому или только провѣрить на чистоту свои реактивы, съ которыми предстоитъ работать, то, за исключеніемъ *Фрезениуса*, мы лично не знаемъ ни одного руководства по аналитической химіи ни на русскомъ, ни на нѣмецкомъ, ни на французскомъ языкѣ, которое давало бы необходимыхъ свѣдѣнія въ указанномъ смыслѣ. У *Фрезениуса* собраны данныя относительно 75 реактивовъ, но для весьма многихъ случаевъ практики этого недостаточно.

Этотъ недостатокъ мы хотѣли пополнить настоящей книгой, въ которой собраны 156 реактивовъ. Описанія ихъ взяты изъ самыхъ надежныхъ источниковъ и почти всѣ провѣрены нами на опытѣ. Для легкости нахождения реактивы расположены по алфавиту.

Предоставляя нашимъ читателямъ судить о недостаткахъ или качествахъ предлагаемой справочной книги, мы позволимъ себѣ однако надѣяться, что она принесетъ нѣкоторую долю пользы при аналитическихъ работахъ.

*А. Коренблитъ.*

# ПРЕДИСЛОВІЕ

ко 2-му изданію.

Предлагаемое 2-ое изданіе «Химическихъ Реактивовъ» вновь просмотрѣно, значительно измѣнено и дополнено 45 новыми реактивами и краткимъ изложеніемъ систематическаго хода химическаго анализа сухимъ и мокрымъ путемъ. Всѣхъ реактивовъ въ этомъ справочникѣ 201, расположенныхъ, какъ и прежде, по алфавиту.

При составленіи этой книги мы имѣли подъ руками цѣлый рядъ прекрасныхъ изданій (перечень см. стр. 362), но особенную услугу оказало намъ сочиненіе Д-ра *C. Krauch'a*: «Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit», въ которомъ собранъ весьма цѣнный матеріалъ по испытанію реактивовъ.

Въ заключеніе считаемъ долгомъ выразить нашу сердечнѣйшую признательность химику Бресткой ж. д. М. М. Аскнази, помогавшему намъ въ дѣлѣ собранія матеріала для дополнительныхъ статей настоящаго изданія, а также типографіи М. М. Борисенко за особенно внимательное отношеніе къ нашей книгѣ.

*А. Короблитъ.*

1 іюля 1902 г.

Москва, Сахаро-Рафинадный заводъ

Московскаго Товарищества, у Высокаго моста.

---

## 1. Азотистокислый калий, $\text{KNO}_2$ , Мол. в. 85.

### Kalium nitrosum.

**Приготовление.** Расплавляют 250 гр.  $\text{KNO}_3$  на плоской железной сковороде, регулируют температуру, чтобы не происходило сильного выдѣленія пузырьковъ кислорода, вносятъ въ жидкую массу, при постоянномъ и тщательномъ помѣшиваніи железнымъ шпателемъ съ деревянной ручкой, 400 гр. Рв. \*) Свинецъ вносится малыми порціями (по 50 гр.) и довольно быстро окисляется. Вся операція длится около  $1\frac{1}{2}$  часа; подъ конецъ нѣсколько повышаютъ температуру и перестаютъ помѣшивать. По охлажденіи масса затвердѣваетъ и легко вынимается изъ сковороды; ее разбиваютъ на куски, послѣдніе обливаются горячей водой и нѣкоторое время кипятятся; при этомъ  $\text{KNO}_2$  и неизмѣнившаяся селитра перейдутъ въ растворъ, РвО и неизмѣнившійся Рв останутся въ осадкѣ; фильтруютъ; фильтратъ, показывающій *щелочную реакцію*, осторожно нейтрализуется слабой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и упаривается на водяной банѣ, такъ чтобы объемъ его уменьшился до 300 к. с. *Bender* и *Erdmann* совѣтуютъ, до нейтрализаціи, пропустить черезъ жидкость струю  $\text{CO}_2$ , но не болѣе нѣсколькихъ минутъ. При медленномъ охлажденіи фильтрата выкристаллизовывается сначала почти вся неизмѣнившаяся селитра (50—70 гр.),  $\text{KNO}_2$  остается въ растворѣ; растворъ сливаютъ съ кристалловъ, выпариваютъ до-суха, сплавляютъ и обыкновенно отливаютъ въ палочки, въ каковомъ видѣ онъ и поступаетъ въ продажу. Выходъ  $\text{KNO}_2 = 95 - 97\%$ .

*Hager* совѣтуетъ готовить  $\text{KNO}_2$  изъ тѣсной смѣси, состоящей изъ 100 ч. чистой  $\text{KNO}_3$  и 15 ч. высушеннаго пшеничнаго крахмала. Эта смѣсь вносится постепенно небольшими порціями въ нагрѣтый до краснаго каленія гессенскій тигель и прокали-

\*) При температурѣ, лежащей нѣсколько выше температуры плавленія селитры ( $340^\circ\text{C}$ ) и свинца ( $334^\circ\text{C}$ ) наступаетъ окисленіе свинца и восстановленіе селитры (*азотнокислая соль переходитъ въ азотистокислую* по слѣд. уравненію:  $\text{KNO}_3 + \text{Pb} = \text{KNO}_2 + \text{PbO}$ ); при большой трудности регулированія при этомъ процессѣ температуры всегда имѣютъ мѣсто побочныя реакціи, именно сама селитра при нѣкоторомъ повышеніи температуры разлагается на кислородъ и азотнокислую соль ( $\text{KNO}_3 = \text{O} + \text{KNO}_2$ ), послѣдняя въ свою очередь на  $\text{O}$ ,  $\text{N}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ; кромѣ того часть селитры всегда остается неразложеной; ввиду этого выгоднѣе брать нѣсколько меньше свинца, чѣмъ это требуется теоретически. На практикѣ такъ и поступаютъ.

вается до тѣхъ поръ, пока вынутая проба не затвердѣетъ въ бѣлую массу. Содержимое тигля выливается на холодную фарфоровую поверхность, затѣмъ выщелачивается спиртомъ и т. д.

*Elsner* рекомендуетъ готовить  $\text{KNO}_2$  сплавленіемъ сѣрнисто-кислаго калия ( $\text{K}_2\text{SO}_3$ ) съ калийной селитрой ( $\text{KNO}_3$ ):  $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_2$ . Полученный сплавъ обрабатывается спиртомъ. Для приготовления  $\text{KNO}_2$ , кромѣ свинца, употребляютъ также мѣдь (*Hager*) и цинкъ (*Fischer*).

**Свойства.**  $\text{KNO}_2$  — бѣлаго или слабо-желтаго цвѣта, легко расплывающіяся на воздухѣ палочки или микроскопически малые призматическіе кристаллы; очень легко растворяется въ водѣ, нѣсколько труднѣе въ алкогольѣ, нерастворимъ въ щелочахъ. *Водный растворъ имѣетъ щелочную реакцію.*  $\text{KNO}_2$  долженъ сохраняться въ хорошо закрытой стеклянкѣ.

**Испытаніе.** Отъ прибавленія сѣрной или азотной кислоты азотисто-кислый калий долженъ выдѣлять обильное количество бурыхъ паровъ азотистаго ангидрида:  $2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$ ; при приливаніи къ подкисленному нѣсколькими каплями слабой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  раствору  $\text{KNO}_2$  десяти к. с. раствора  $\text{KMnO}_4$  (1 : 1000) происходитъ быстрое обезцвѣчиваніе. При прибавленіи къ однопроцентному раствору  $\text{KNO}_2$ , подкисленному слабой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нѣ котораго количества іоднокрахмальнаго клейстера появляется синее окрашиваніе, обусловленное дѣйствіемъ выдѣляющагося іода на крахмаль:  $\text{KNO}_2 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{J}$ . При приливаніи къ 5 гр.  $\text{KNO}_2$  десяти к. с. воды должно произойти быстрое раствореніе (медленное указываетъ на примѣсь  $\text{KNO}_3$ ). При смѣшеніи растворовъ  $\text{KNO}_2$  и  $\text{AgNO}_3$  получается бѣлый осадокъ  $\text{AgNO}_2$  ( $\text{KNO}_2 + \text{AgNO}_3 = \text{AgNO}_2 + \text{KNO}_3$ ), который растворяется въ большомъ объемѣ воды; если осадокъ не вполне растворился въ водѣ, а только при приливаніи слабой  $\text{HNO}_3$ , то это указываетъ на образованіе  $\text{AgO}$ ; слѣд., въ  $\text{KNO}_2$  былъ  $\text{K}_2\text{O}$ , который съ водой далъ  $\text{KOH}$ , а съ серебромъ — окись серебра; если же осадокъ и при приливаніи  $\text{HNO}_3$  не растворился, то это есть  $\text{AgCl}$ , а слѣд. въ  $\text{KNO}_2$  была примѣсь  $\text{KCl}$ , который съ  $\text{AgNO}_3$  далъ  $\text{AgCl}$ . При смѣшеніи концентр. раствора  $\text{KNO}_2$  съ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  не должно происходить помутнѣнія; послѣднее указываетъ на присутствіе углекислыхъ солей. При приливаніи къ раствору  $\text{KNO}_2$  сѣрнистаго аммонія не должно происходить ни потемнѣнія, ни осадка — указаніе на  $\text{Pb}$  и др. металлы.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  не долженъ давать мути — указаніе на сѣрную кислоту.

**Количественное опредѣленіе** содержанія  $\text{KNO}_2$  въ препаратѣ. Въ технику употребляется методъ *Фелдгауза*: очень слабый и

подкисленный сѣрной кислотой растворъ препарата титруется хамелеономъ до появленія *неисчезающаго слаборозоваго* окрашиванія; окисленіе  $\text{KNO}_2$  протекаетъ слѣд. обр.:  $10\text{KNO}_2 + 4\text{KMnO}_4 + 11\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{HNO}_3 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . По количеству израсходованнаго титрованнаго раствора  $\text{KMnO}_4$  вычисляютъ содержаніе  $\text{KNO}_2$  въ препаратѣ. *Луи* (*Z. f. angew. Chemie* 1891, S. 629) полагаетъ, что точнѣе приливать въ разбавленные водой до 150 к. с. 20 к. с.  $\frac{1}{2}$  нормальнаго раствора  $\text{KMnO}_4$  \*) и подкисленные слабой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при темп. около  $40^\circ$  испытуемый растворъ  $\text{KNO}_2$  (10 гр. въ литрѣ) до уничтоженія окраски; расчетъ производится по вышеприведенной формулѣ. Этотъ методъ одинаково удобенъ, какъ для опредѣленія  $\text{KNO}_2$ , такъ и  $\text{NaNO}_2$ .

**Употребленіе.** Азотистокислый калий служитъ для распознаванія кобальта и для отдѣленія его отъ никкеля. Если къ раствору соли кобальта прибавить азотистокислаго калия въ избыткѣ и затѣмъ подкислить избыткомъ уксусной кислоты, то выдѣлится *желтый кристаллическій осадокъ* двойной соли азотистокислой окиси кобальта съ азотистокислымъ калиемъ [ $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ], растворяющійся нѣсколько въ чистой водѣ, но нерастворимый въ спиртѣ. Если осажденіе не произошло сразу, растворъ оставляютъ стоять въ тепломъ мѣстѣ. Въ растворахъ золота азотистокислый калий осаждаетъ металлическое золото. Если же растворъ былъ очень слабый, то онъ въ началѣ окрашивается въ синій цвѣтъ. Объ употребленіи  $\text{KNO}_2$  см. также свойства іода.

**Продажный азотистокислый калий.** 100% препарата въ продажѣ нѣтъ и приготовить его довольно трудно; 80—90% считается хорошимъ и продается подъ названіемъ *Kalium nitrosum purissimum*; нѣкоторыя, впрочемъ, фабрики выпускаютъ и 70% подъ этимъ названіемъ. Обычныя примѣси: *свободная щелочь, углекислыя, хлористыя, сѣрнокислыя и азотнокислыя соли.*

## 2. Азотистокислый натрій, $\text{NaNO}_2$ , Мол. в. 69.

### Natrium nitrosum.

**Приготовленіе.** Изъ чилийской селитры ( $\text{NaNO}_3$ ) и свинца совершенно также, какъ и  $\text{KNO}_2$  (см. азотистокислый калий).

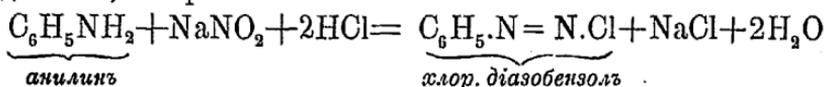
**Свойства.** Безцвѣтные микроскопическіе кристаллы или палочки бѣлаго цвѣта; хорошо растворяется въ водѣ, нераство

\*) Последній готовится раствореніемъ въ 1 литрѣ воды 15,82 гр. чистаго  $\text{KMnO}_4$ ; 1 к. с. этого раствора соотвѣтствуетъ 0,0289 гр. желѣза, 0,0315 гр. щавелевой кислоты и 0,01725 гр.  $\text{NaNO}_2$ .

римъ въ спирту. *Водный растворъ  $\text{NaNO}_2$  показываетъ щелочную реакцію.*

**Испытаніе и количественное опредѣленіе.** Совершенно также, какъ и для  $\text{KNO}_3$ . Проба на калий приведена при азотнокисломъ натріѣ (см. послѣдній).

**Употребленіе.**  $\text{NaNO}_2$  примѣняется въ лабораторіяхъ и техникумѣ для синтеза органическихъ соединений. Дѣйствіемъ азотистой кислоты, выдѣляющейся изъ  $\text{NaNO}_2$ , въ присутствіи сильной минеральной ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ), жирные амины формулы  $\text{R.NH}_2$  ( $\text{R}$ —радикалъ) переходятъ въ спирты:  $\text{R.NH}_2 + \text{HNO}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{R.OH}$ ; ароматическіе амины даютъ diazo-соединенія; напр.:



Diazосоединенія чрезвычайно важны въ технологіи пигментовъ (азокраски) и въ лабораторной практикѣ, такъ какъ они способны легко превращаться во многія соединенія.

**Продажный препаратъ.** Продажный *Natrium nitrosum purissimum* содержитъ около 99% чистой соли; употребляемый для техническихъ цѣлей (при производствѣ азопигментовъ) также очень чистъ. Нерѣдко фабрики гарантируютъ содержаніе въ препаратѣ 97—98%  $\text{NaNO}_2$ . *Ландольтъ (Lunge, Z. f. angew. Chemie 1891, стр. 633)* произвелъ анализъ обыкновеннаго продажнаго  $\text{NaNO}_2$  и получилъ слѣд. цифры:

$\text{NaNO}_2$ —	94,14
$\text{NaNO}_3$ —	2,38
$\text{NaSO}_4$ —	1,20
$\text{NaCl}$ —	0,06
воды—	2,08
нераств. вещ.—	слѣды
	99,86

### 3. Азотная кислота, $\text{HNO}_3$ , Мол. в. 62, 89.

#### *Acidum nitricum.*

**Приготовленіе.** I. Химически-чистая азотная кислота готовится слѣдующимъ образомъ: продажную азотную кислоту, уд. в. 1,31, свободную по возможности отъ хлора, нагреваютъ въ стеклянной ретортѣ до кипѣнія. Если она содержитъ сѣрную кислоту, то полезно прибавить 0,5% калийной селитры. Перегонъ собираютъ въ охлажденный приемникъ и производятъ дистилляцію до тѣхъ поръ, пока въ верхней части реторты не перестанутъ появляться окрашенные пары. Въ это время про-

буютъ перегоняющуюся жидкость на хлоръ растворомъ азотно-кислаго серебра. Когда этотъ реактивъ не будетъ давать мути, то мѣняютъ приемникъ и перегоняютъ до тѣхъ поръ, пока въ ретортѣ будетъ оставаться незначительный остатокъ.

II. *Менделѣевъ* совѣтуетъ очистить продажную азотную кислоту отъ находящихся въ ней примѣсей слѣдующимъ образомъ: сперва прибавляютъ къ такой кислотѣ азотносвинцовой соли  $[Pb(NO_3)_2]$  для осажденія сѣрной и хлористоводородной кислотъ, а затѣмъ къ нечистой азотной кислотѣ прибавляютъ хромовокалиевой соли; при этомъ освобождается кислородъ изъ хромовой кислоты, который окисляетъ низшія степени соединенія азота и превращаетъ ихъ въ азотную кислоту. Очищенная такимъ образомъ  $HNO_3$  перегоняется и собираютъ при этомъ только среднюю порцію перегона.

III. *Фрезениусъ* даетъ слѣдующій способъ для полученія химически-чистой  $HNO_3$ . Нечистую продажную кислоту, уд. вѣса 1,38, разводятъ  $\frac{2}{5}$  ч. по вѣсу воды и до тѣхъ поръ прибавляютъ къ ней раствора азотнокислаго серебра, пока перестанетъ осаждаться хлористое серебро ( $AgCl$ ). Осадку даютъ осѣсть и прозрачный растворъ сливаютъ въ реторту, куда прибавляютъ калийной селитры, не содержащей хлора, и перегоняютъ. Дистиллятъ собираютъ въ охлажденный приемникъ и затѣмъ разводятъ его водой до уд. в. 1,2.

Чтобы освободить азотную кислоту отъ двуокиси азота ( $NO_2$ ) пропускаютъ черезъ нее при умѣренномъ нагрѣваніи воздухъ или углекислоту ( $CO_2$ ). Для приготовления очень крѣпкой азотной кислоты *Миллонъ* совѣтуетъ подвергнуть перегонкѣ смѣсь равныхъ объемовъ сѣрной и азотной кислотъ; для очищенія дистиллята пропускаютъ черезъ него углекислоту. *Пелузъ* беретъ на одну часть крѣпкой азотной кислоты 5 частей сѣрной и получаетъ дистиллятъ; содержащій 90% взятой азотной кислоты и неизмѣняющійся при новой перегонкѣ съ крѣпкой сѣрной кислотой.

**Свойства.** Азотная кислота ( $HNO_3$ ) кипитъ при  $86^\circ$ ; удѣльный вѣсъ ея (при  $15^\circ$ ) 1,526, застываетъ при  $-50^\circ$  и очень непостоянна при повышеніи температуры. Разбавленная водой азотная кислота имѣетъ болѣе высокую точку кипѣнія, чѣмъ сама азотная кислота и даже вода; если перегонять сильно разбавленную водой азотную кислоту, то вначалѣ гонится чистая вода и только при  $121^\circ$  начинается гнаться соединеніе азотной кислоты съ водой, содержащее около 70% азотной кислоты. Обыкновенно азотная кислота продается уд. в. 1,2 и содержитъ около 33%  $HNO_3$ . Растворы азотной кислоты и ея солей *обезцвѣчиваютъ при нагрѣваніи* (или окрашиваютъ въ

желтый цвѣтъ) растворъ *индиго-кармина*.  $\text{HNO}_3$ , въ присутствіи сѣрной кислоты, даетъ отъ *кристаллика желзнаго купороса чернубурое кольцо*. Если къ азотной кислотѣ прибавить нѣсколько шариковъ ртути или мѣдныхъ опилокъ или мѣдной проволоки и затѣмъ концентрированную сѣрную кислоту, то, при подогрѣваніи, развиваются буро-красные пары, которые окрашиваютъ въ синефіолетовый или пурпурно-красный цвѣтъ бумажку, напитанную крахмаломъ и смоченную растворомъ іодистаго калия. *Бруцинъ, въ присутствіи сѣрной кислоты, окрашиваетъ азотную кислоту въ оранжево-красный цвѣтъ. Азотная кислота, въ присутствіи сѣрной, окрашивается отъ сѣрнокислаго анилина \*) въ синефіолетовый цвѣтъ. Дифениламинъ, растворенный въ соляной кислотѣ, окрашиваетъ азотную кислоту, въ присутствіи сѣрной, въ синий цвѣтъ*. Если смочить кусокъ полотна или шертинга жидкостью, содержащею азотную кислоту въ не очень разведенномъ состояніи, то эти ткани окрашиваются въ желтый цвѣтъ. Азотная кислота окрашиваетъ *бѣлковыя вещества въ желтый цвѣтъ, переходящій въ оранжевый* при прибавленіи ѣдкихъ щелочей. *Фенолъ, растворенный въ крепкой сѣрной кислотѣ, въ которую послѣ растворенія прибавлено два объема воды, въ соприкосновеніи съ кристалломъ азотнокислой соли даетъ буро-красное окрашивание*.

**Испытаніе.** Въ чистотѣ азотной кислоты убѣждаются по совершенной безцвѣтности ея \*\*). Кромѣ того чистая кислота не должна давать никакого остатка при испареніи на платиновомъ листкѣ. Кислота, значительно разведенная водой, должна относиться индифферентно (не мутить) къ растворамъ *азотнокислаго серебра и хлористаго барія*, что покажетъ *отсутствіе хлора и сѣрной кислоты*. Отсутствіе азотистой кислоты узнается по неизмѣняемости *пурпуроваго раствора марганцовокислаго калия* ( $\text{KMnO}_4$ ) (по крайней мѣрѣ первыя 2 минуты) и по неизмѣняемости *іодноцинковаго крахмального клейстера* (реагентъ *Тромсдорфа*). Присутствіе желѣза въ испытуемой азотной кислотѣ узнается посредствомъ *роданистаго калия*, окрашивающаго жидкость въ *кровоно-красный цвѣтъ*. Присутствіе серебра узнается помощью небольшого количества соляной кислоты, которую прибавляютъ къ разведенной азотной кислотѣ.

\*) О сѣрнокисломъ анилинѣ, какъ реактивѣ на азотную кислоту, см. подробности Fresenius, Zeitschr. f. analytische Chemie, 1870 г., стр. 214.

\*\*) Желтое окрашивание  $\text{HNO}_3$  указываетъ на присутствіе въ ней хлористыхъ соединений, азотноватаго ангидрида ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) или іода. Даже при содержаніи  $\frac{1}{200}\%$  J въ  $\text{HNO}_3$  послѣдняя имѣетъ желтоватый цвѣтъ.

Удѣльн. вѣсъ азотной кислоты при 15° по отношению къ водѣ при 4° (Лунге и Рей).

Уд. вѣсъ при 15° въ безвод. простр.	по Бомбѣ.	по Тягальдѣ.	100 вѣс. частицъ содержатъ					1 литръ содержитъ кгр.				
			N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	NHO <sup>3</sup>	кисл. 36° Б.	кисл. 40° Б.	кисл. 48½° Б.	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	NHO <sup>3</sup>	кисл. 36° Б.	кисл. 40° Б.	кисл. 48½ Б.
1.000	0	0	0.08	0.10	0.19	0.16	0.10	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001
1.005	0.7	1	0.85	1.00	1.89	1.61	1.03	0.008	0.010	0.019	0.016	0.010
1.010	1.4	2	1.62	1.90	3.60	3.07	1.95	0.016	0.019	0.036	0.031	0.019
1.015	2.1	3	2.39	2.80	5.30	4.52	2.87	0.024	0.028	0.053	0.045	0.029
1.020	2.7	4	3.17	3.70	7.01	5.98	3.79	0.033	0.038	0.072	0.061	0.039
1.025	3.4	5	3.94	4.60	8.71	7.43	4.72	0.040	0.047	0.089	0.076	0.048
1.030	4.1	6	4.71	5.50	10.42	8.88	5.64	0.049	0.057	0.108	0.092	0.058
1.035	4.7	7	5.47	6.38	12.08	10.30	6.54	0.057	0.066	0.125	0.107	0.068
1.040	5.4	8	6.22	7.26	13.75	11.72	7.45	0.064	0.075	0.142	0.121	0.077
1.045	6.0	9	6.97	8.13	15.40	13.13	8.34	0.073	0.085	0.161	0.137	0.087
1.050	6.7	10	7.71	8.99	17.03	14.52	9.22	0.081	0.094	0.178	0.152	0.096
1.055	7.4	11	8.43	9.84	18.64	15.89	10.09	0.089	0.104	0.197	0.168	0.107
1.060	8.0	12	9.15	10.68	20.23	17.25	10.95	0.097	0.113	0.214	0.182	0.116
1.065	8.7	13	9.87	11.51	21.80	18.59	11.81	0.105	0.123	0.233	0.198	0.126
1.070	9.4	14	10.57	12.33	23.35	19.91	12.65	0.113	0.132	0.250	0.213	0.135
1.075	10.0	15	11.27	13.15	24.91	21.24	13.49	0.121	0.141	0.267	0.228	0.145
1.080	10.6	16	11.96	13.95	26.42	22.53	14.31	0.129	0.151	0.286	0.244	0.155
1.085	11.2	17	12.64	14.74	27.92	23.80	15.12	0.137	0.160	0.303	0.258	0.164
1.090	11.9	18	13.31	15.53	29.41	25.08	15.93	0.145	0.169	0.320	0.273	0.173
1.095	12.4	19	13.99	16.32	30.91	26.35	16.74	0.153	0.179	0.339	0.289	0.184
1.100	13.0	20	14.67	17.11	32.41	27.63	17.55	0.161	0.188	0.356	0.304	0.193
1.105	13.6	21	15.34	17.89	33.89	28.89	18.35	0.170	0.198	0.375	0.320	0.203
1.110	14.2	22	16.00	18.67	35.36	30.15	19.15	0.177	0.207	0.392	0.335	0.212
1.115	14.9	23	16.67	19.45	36.84	31.41	19.95	0.186	0.217	0.411	0.350	0.223
1.120	15.4	24	17.34	20.23	38.31	32.67	20.75	0.195	0.227	0.430	0.366	0.233
1.125	16.0	25	18.00	21.00	39.77	33.91	21.54	0.202	0.236	0.447	0.381	0.242
1.130	16.5	26	18.66	21.77	41.23	35.16	22.33	0.211	0.246	0.466	0.397	0.252
1.135	17.1	27	19.32	22.54	42.69	36.40	23.12	0.219	0.256	0.485	0.413	0.263
1.140	17.7	28	19.98	23.31	44.15	37.65	23.91	0.228	0.266	0.504	0.430	0.273
1.145	18.3	29	20.64	24.08	45.61	38.89	24.70	0.237	0.276	0.523	0.446	0.283
1.150	18.8	30	21.29	24.84	47.05	40.12	25.48	0.245	0.286	0.542	0.462	0.293
1.155	19.3	31	21.94	25.60	48.49	41.35	26.26	0.254	0.296	0.561	0.478	0.304
1.160	19.8	32	22.60	26.36	49.92	42.57	27.04	0.262	0.306	0.580	0.494	0.314
1.165	20.3	33	23.25	27.12	51.36	43.80	27.82	0.271	0.316	0.598	0.510	0.324
1.170	20.9	34	23.90	27.88	52.80	45.03	28.59	0.279	0.326	0.617	0.526	0.334
1.175	21.4	35	24.54	28.63	54.22	46.24	29.36	0.288	0.336	0.636	0.543	0.345
1.180	22.0	36	25.18	29.38	55.64	47.45	30.13	0.297	0.347	0.657	0.560	0.356
1.185	22.5	37	25.83	30.13	57.07	48.66	30.90	0.306	0.357	0.676	0.577	0.366
1.190	23.0	38	26.47	30.88	58.49	49.87	31.67	0.315	0.367	0.695	0.593	0.376
1.195	23.5	39	27.10	31.62	59.89	51.07	32.43	0.324	0.378	0.715	0.610	0.388
1.200	24.0	40	27.74	32.36	61.29	52.26	33.19	0.333	0.388	0.735	0.627	0.398
1.205	24.5	41	28.36	33.09	62.67	53.23	33.94	0.342	0.399	0.755	0.644	0.409
1.210	25.0	42	28.99	33.82	64.05	54.21	34.69	0.351	0.409	0.775	0.661	0.419
1.215	25.5	43	29.61	34.55	65.44	55.18	35.44	0.360	0.420	0.795	0.678	0.431
1.220	26.0	44	30.24	35.28	66.82	56.16	36.18	0.369	0.430	0.815	0.695	0.441
1.225	26.4	45	30.88	36.03	68.24	57.64	36.95	0.378	0.441	0.835	0.712	0.452
1.230	26.9	46	31.53	36.78	69.66	59.13	37.72	0.387	0.452	0.856	0.730	0.466
1.235	27.4	47	32.17	37.53	71.08	60.61	38.49	0.397	0.463	0.877	0.748	0.475
1.240	27.9	48	32.82	38.29	72.52	61.84	39.27	0.407	0.475	0.900	0.767	0.487
1.245	28.4	49	33.47	39.05	73.96	63.07	40.05	0.417	0.486	0.921	0.785	0.498

Уд. вѣсь при 40° въ безвод. простр.	по Домб.	по Туадель.	100 вѣс. частицъ содержать					1 литръ содержитъ кагр.				
			N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	NHO <sup>3</sup>	кисл. 36° Б.	кисл. 40° Б.	кисл. 48 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ° Б.	N <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	NHO <sup>3</sup>	кисл. 36° Б.	кисл. 40° Б.	кисл. 48 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ° Б.
1.250	28.8	50	34.18	39.82	75.42	64.81	40.84	0.427	0.498	0.943	0.804	0.511
1.255	29.3	51	34.78	40.58	76.86	65.54	41.62	0.437	0.509	0.965	0.822	0.522
1.260	29.7	52	35.44	41.34	78.30	66.76	42.40	0.447	0.521	0.987	0.841	0.534
1.265	30.2	53	36.09	42.10	79.74	67.99	43.18	0.457	0.533	1.009	0.860	0.547
1.270	30.6	54	36.75	42.87	81.20	69.23	43.97	0.467	0.544	1.031	0.879	0.558
1.275	31.1	55	37.41	43.64	82.65	70.48	44.76	0.477	0.556	1.054	0.898	0.570
1.280	31.5	56	38.07	44.41	84.11	71.72	45.55	0.487	0.568	1.077	0.918	0.583
1.285	32.0	57	38.73	45.18	85.57	72.96	46.34	0.498	0.581	1.100	0.938	0.596
1.290	32.4	58	39.39	45.95	87.03	74.21	47.13	0.508	0.593	1.123	0.957	0.608
1.295	32.8	59	40.05	46.72	88.48	75.45	47.92	0.519	0.605	1.146	0.977	0.621
1.300	33.3	60	40.71	47.49	89.94	76.70	48.71	0.529	0.617	1.169	0.997	0.633
1.305	33.7	61	41.37	48.26	91.40	77.94	49.50	0.540	0.630	1.193	1.017	0.646
1.310	34.2	62	42.06	49.07	92.94	79.25	50.33	0.551	0.643	1.218	1.038	0.659
1.315	34.6	63	42.76	49.89	94.49	80.57	51.17	0.562	0.656	1.243	1.059	0.673
1.320	35.0	64	43.47	50.71	96.05	81.90	52.01	0.573	0.669	1.268	1.080	0.686
1.325	35.4	65	44.17	51.53	97.60	83.22	52.85	0.585	0.683	1.294	1.103	0.701
1.330	35.8	66	44.89	52.37	99.19	84.58	53.71	0.597	0.697	1.320	1.126	0.715
1.3325	36.0	66.5	45.26	52.80	100.00	85.27	54.15	0.603	0.704	1.333	1.137	0.722
1.335	36.2	67	45.62	53.22	100.80	85.95	54.58	0.609	0.710	1.346	1.148	0.728
1.340	36.6	68	46.35	54.07	102.41	87.32	55.46	0.621	0.725	1.373	1.171	0.744
1.345	37.0	69	47.08	54.93	104.04	88.71	56.34	0.633	0.739	1.400	1.193	0.758
1.350	37.4	70	47.82	55.79	105.67	90.10	57.22	0.645	0.753	1.427	1.216	0.772
1.355	37.8	71	48.57	56.66	107.31	91.51	58.11	0.658	0.768	1.455	1.240	0.788
1.360	38.2	72	49.35	57.57	109.03	92.97	59.05	0.671	0.783	1.483	1.265	0.803
1.365	38.6	73	50.13	58.48	110.75	94.44	59.98	0.684	0.798	1.513	1.289	0.818
1.370	39.0	74	50.91	59.39	112.48	95.91	60.91	0.698	0.814	1.543	1.314	0.835
1.375	39.4	75	51.69	60.30	114.20	97.38	61.85	0.711	0.829	1.573	1.339	0.850
1.380	39.8	76	52.52	61.27	116.04	98.95	62.84	0.725	0.846	1.603	1.366	0.868
1.3833	40.0	—	53.08	61.92	117.27	100.00	63.51	0.735	0.857	1.623	1.383	0.879
1.385	40.1	77	53.35	62.24	117.88	100.51	63.84	0.739	0.862	1.633	1.392	0.884
1.390	40.5	78	54.20	63.23	119.75	102.12	64.85	0.753	0.879	1.665	1.420	0.902
1.395	40.8	79	55.07	64.25	121.68	103.76	65.90	0.768	0.896	1.697	1.447	0.919
1.400	41.2	80	55.97	65.30	123.67	105.46	66.97	0.783	0.914	1.731	1.476	0.937
1.405	41.6	81	56.92	66.40	125.75	107.24	68.10	0.800	0.933	1.767	1.507	0.957
1.410	42.0	82	57.86	67.50	127.84	109.01	69.23	0.816	0.952	1.803	1.537	0.976
1.415	42.3	83	58.83	68.63	129.98	110.84	70.39	0.832	0.971	1.839	1.568	0.996
1.420	42.7	84	59.83	69.80	132.19	112.73	71.59	0.849	0.991	1.877	1.600	1.016
1.425	43.1	85	60.84	70.98	134.43	114.63	72.80	0.867	1.011	1.915	1.633	1.037
1.430	43.4	86	61.86	72.17	136.68	116.55	74.02	0.885	1.032	1.955	1.667	1.058
1.435	43.8	87	62.91	73.39	138.99	118.52	75.27	0.903	1.053	1.995	1.701	1.080
1.440	44.1	88	64.01	74.68	141.44	120.61	76.59	0.921	1.075	2.037	1.736	1.103
1.445	44.4	89	65.13	75.98	143.90	122.71	77.93	0.941	1.098	2.080	1.773	1.126
1.450	44.8	90	66.24	77.28	146.36	124.81	79.26	0.961	1.121	2.123	1.810	1.150
1.455	45.1	91	67.38	78.60	148.86	126.94	80.62	0.981	1.144	2.167	1.848	1.173
1.460	45.4	92	68.56	79.95	151.47	129.17	82.03	1.001	1.168	2.212	1.886	1.198
1.465	45.8	93	69.79	81.42	154.20	131.49	83.51	1.023	1.193	2.259	1.927	1.224
1.470	46.1	94	71.06	82.90	157.00	133.88	85.03	1.045	1.219	2.309	1.969	1.250
1.475	46.4	95	72.39	84.45	159.94	136.39	86.62	1.068	1.246	2.360	2.012	1.278
1.480	46.8	96	73.76	86.05	162.97	138.97	88.26	1.092	1.274	2.413	2.058	1.307
1.485	47.1	97	75.18	87.70	166.09	141.63	89.95	1.116	1.302	2.466	2.103	1.335
1.490	47.4	98	76.80	89.60	169.69	144.70	91.90	1.144	1.335	2.528	2.156	1.369
1.495	47.8	99	78.52	91.60	173.48	147.93	93.95	1.174	1.369	2.593	2.211	1.404
1.500	48.1	100	80.65	94.09	178.19	151.99	96.50	1.210	1.411	2.672	2.278	1.447

Уд. вѣсъ 150 при 40 въ безвод. простр.	Бомб.	по Тундоль.	100 вѣс. частицъ содержатъ			1 литръ содержитъ кагр.						
			N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	HNO <sup>3</sup>	кисл. 36° Б.	кисл. 40° Б.	кисл. 48 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °Б.	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	HNO <sup>3</sup>	кисл. 36° Б.	кисл. 40° Б.	кисл. 48 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Б.
1.501	—	—	81.09	94.60	179.16	152.78	97.03	1.217	1.420	2.689	2.293	1.456
1.502	—	—	81.50	95.08	180.07	153.55	97.52	1.224	1.428	2.704	2.306	1.465
1.503	—	—	81.91	95.55	180.96	154.31	98.00	1.231	1.436	2.720	2.319	1.473
1.504	—	—	82.29	96.00	181.81	155.04	98.46	1.238	1.444	2.735	2.332	1.481
1.505	48.4	101	82.63	96.39	182.55	155.67	98.86	1.244	1.451	2.748	2.343	1.488
1.506	—	—	82.94	96.76	183.25	156.27	99.27	1.249	1.457	2.759	2.353	1.494
1.507	—	—	83.26	97.13	183.95	156.86	99.62	1.255	1.464	2.773	2.364	1.502
1.508	48.5	—	83.58	97.50	184.65	157.47	100.00	1.260	1.470	2.784	2.374	1.508
1.509	—	—	83.87	97.84	185.30	158.01	100.35	1.265	1.476	2.795	2.384	1.514
1.510	48.7	102	84.09	98.10	185.79	158.43	100.62	1.270	1.481	2.805	2.392	1.519
1.511	—	—	84.28	98.32	186.21	158.79	100.84	1.274	1.486	2.814	2.400	1.524
1.512	—	—	84.46	98.53	186.61	159.13	101.06	1.277	1.490	2.822	2.406	1.528
1.513	—	—	84.63	98.73	186.98	159.45	101.26	1.280	1.494	2.829	2.413	1.532
1.514	—	—	84.78	98.90	187.30	159.72	101.44	1.283	1.497	2.835	2.418	1.535
1.515	49.0	103	84.92	99.07	187.63	160.00	101.61	1.287	1.501	2.843	2.424	1.539
1.516	—	—	85.04	99.21	187.89	160.22	101.75	1.289	1.504	2.848	2.429	1.543
1.517	—	—	85.15	99.34	188.14	160.43	101.89	1.292	1.507	2.854	2.434	1.546
1.518	—	—	85.26	99.46	188.37	160.63	102.01	1.294	1.510	2.860	2.439	1.549
1.519	—	—	85.35	99.57	188.58	160.81	102.12	1.296	1.512	2.864	2.442	1.551
1.520	49.4	104	85.44	99.67	188.77	160.97	102.23	1.299	1.515	2.869	2.447	1.554

Азотная кислота, приготовляемая изъ чилійской селитры (NaNO<sub>3</sub>), содержитъ иногда іодъ \*), для опредѣленія котораго стеклянку наполняютъ на половину испытуемую кислотой, насыщенной угленатріевою солью, прибавляютъ немного сѣрной кислоты и дымящейся азотной кислоты и зажимаютъ надъ уровнемъ жидкости крахмальную бумажку. Въ присутствіи іода бумажка окрашивается черезъ нѣкоторое время въ синій цвѣтъ. Крѣпость азотной кислоты опредѣляютъ съ помощью ареометра *Бомэ* и вышеприведенной таблицы *Лунге и Рей*.

Количественное содержаніе HNO<sub>3</sub> въ продажной кислотѣ узнается или посредствомъ опредѣленія удѣльнаго вѣса, или титрованіемъ щелочью въ присутствіи лакмуса, какъ индикатора. *Lunge* и *Marchlewski* (*Z. f. angewand. Chemie* 1892, стр. 10)

\*) Іодъ можетъ находиться въ азотной кислотѣ или въ свободномъ состояніи и тогда присутствіе его легко обнаруживается взбалтываніемъ испытуемой азотной кислоты съ хлороформомъ, или же, что бываетъ гораздо чаще, въ видѣ кислородныхъ соединений и тогда, для обнаруживанія іода, необходимо ихъ сначала восстановить сѣрной кислотой или сѣроводородомъ и затѣмъ прилить хлороформа или сѣроуглерода. Избытокъ сѣрной кислоты или сѣроводородной воды сильно вредитъ чувствительности реакціи. А *Hilger* (*Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie*, 1875, стр. 398) употребляетъ вмѣсто хлороформа сѣроуглеродъ, а для выдѣленія изъ нея свободнаго іода онъ совѣтуетъ прибавить къ испытуемой азотной кислотѣ немного оловянныхъ стружекъ. Послѣднія, дѣйствуя на HNO<sub>3</sub>, выдѣляютъ изъ нея окись азота или азотную кислоту, которая энергично восстанавливаетъ іодноватую кислоту. Слабое нагреваніе ускоряетъ реакцію.

совѣтують поступать такъ: изъ бюретки выливаютъ 10 к. с. изслѣдуемой кислоты въ холодную воду, добавляютъ воды до 100 к. с., берутъ нѣкоторое опредѣленное количество этой жидкости и титруютъ.

**Употребленіе.** Азотная кислота служитъ для растворенія металловъ, окисловъ, сѣрнистыхъ соединений и т. д. Кроме того она служитъ также и окисляющимъ средствомъ, напр. для превращенія закисныхъ соединений желѣза, олова, въ окисныя и т. д. Одна или въ смѣси съ сѣрною она употребляется для нитрованія органическихъ соединений \*).

**Продажная азотная кислота.** Въ продажѣ азотная кислота встрѣчается различнаго удѣльнаго вѣса; продаваемая даже за чистую (*acidum nitricum purum*) часто содержитъ сѣрную; въ продажной нечистой азотной кислотѣ находятся въ большомъ количествѣ хлоръ, желѣзо, сѣрная кислота, мышьякъ, азотистая и іодноватая кислоты.

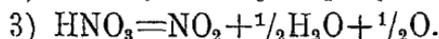
#### 4. Азотная кислота (красная, дымящаяся), $\text{HNO}_3 + \text{NO}_2$ .

##### *Acidum nitricum fumans.*

**Приготовленіе.** Красную дымящуюся азотную кислоту получаютъ, перегоняя обыкновенную азотную кислоту съ избыткомъ сѣрной или, разлагая селитру половиннымъ количествомъ крѣпкой сѣрной кислоты. Реакція идетъ при умѣренномъ нагреваніи и сперва получается нормальная азотная кислота и кислый сѣрнокислый калий:



При дальнѣйшемъ болѣе сильномъ нагреваніи образовавшійся  $\text{KHSO}_4$  дѣйствуетъ на оставшуюся селитру: образуется опять азотная кислота, которая, при повышеніи температуры выше  $256^\circ$ , разлагается на двуокись азота ( $\text{NO}_2$ ), кислородъ и  $\text{H}_2\text{O}$ :



Двуокись азота растворяется въ образовавшейся въ первой стадіи реакціи азотной кислотѣ. На практикѣ для полученія дымящейся азотной кислоты пользуются ретортой, которую

\*)  $\text{HNO}_3$  употребляется также въ микроскопической техникѣ, хотя сравнительно рѣдко, напр. при изслѣдованіи сферокристалловъ инулина для выясненія строенія; для проявленія межклеточнаго вещества, которое отъ нея желтѣетъ; для обнаруженія бѣлковыхъ веществъ, которыя отъ  $\text{HNO}_3$  (съ *постѣдующимъ смачиваніемъ воднымъ амміакомъ*) принимаютъ также желтую окраску. Съ бертолетовой солью употребляется для извлеченія древесннаго вещества (*лигнина*) и для разведенія клеточекъ. См. Мацерация Шульца.

сначала нагрѣваютъ на песчаной банѣ, а затѣмъ прямо на мѣдной сѣткѣ; въ качествѣ пріемника служить круглодонная колба, погруженная въ холодную воду; въ эту колбу входитъ горло реторты. При сравнительно невысокой температурѣ гонится нормальная азотная кислота; какъ только выдѣленіе ея прекращается, реторту начинаютъ нагрѣвать сильнѣе; окрашенные пары начинаютъ наполнять всю реторту; вскорѣ содержаніе реторты становится твердымъ и тогда слѣдуетъ опять усилить нагрѣваніе. Вся операція длится около 3-хъ часовъ.

**Свойства.** \*) Красно-бурая прозрачная жидкость, представляющая собою обыкновенную азотную кислоту, въ которой растворены низшія степени окисленія азота (главнымъ образомъ двуокись азота,  $\text{NO}_2$ ), сильно дымить на воздухѣ и притягиваетъ влажность. Если въ нее пропускать долгое время, особенно при слабомъ нагрѣваніи, углекислоту ( $\text{CO}_2$ ), то она вытѣсняетъ всѣ низшія степени окисленія азота и оставляетъ безцвѣтную азотную кислоту. При смѣшеніи красной дымящейся кислоты съ водой появляются зеленый и голубой цвѣта; при дальнѣйшемъ прибавленіи воды происходитъ обезцвѣчиваніе. Явленіе это обуславливается тѣмъ, что окислы азота съ водой и азотной кислотой измѣняются и даютъ цвѣтные растворы. Дѣйствіе красной дымящейся кислоты очень рѣзко и сильно; обыкновенно она дѣйствуетъ сильно окисляющимъ образомъ. Нужно здѣсь замѣтить, что дѣйствіе ея не всегда аналогично дѣйствію обыкновенной крѣпкой азотной кислоты или сѣрно-азотной смѣси. Такъ, напр., желѣзо въ красной дымящейся азотной кислотѣ покрывается слоемъ окисловъ и теряетъ способность растворяться въ кислотахъ: становится пассивнымъ; хромовая кислота и двухромовокислый калий раскисляются, что можно объяснить присутствіемъ въ красной дымящейся кислотѣ низшихъ степеней окисленія азота, которые способны еще окисляться и такимъ образомъ дѣйствуютъ возстановляющимъ образомъ. Въ общемъ, все-таки дѣйствіе красной дымящейся кислоты есть сильно окисляющее. Удѣльный вѣсъ при  $20^\circ$ —1,56; при  $40^\circ$  застываетъ въ красную массу.

**Испытаніе** тоже, что и при обыкновенной азотной кислотѣ. О количествѣ двуокиси азота можно судить по болѣе или менѣе темной окраскѣ и количеству выдѣляющихся паровъ; по *Крауту* красная дымящаяся азотная кислота уд. в. 1,518 содержитъ 4,16% двуокиси азота; азотистой кислоты *Моръ* нашель около 4,2% (*Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode*, стр. 242).

\*) *Менделѣевъ*, Основы химіи, 5-ое изд., стр. 202.

**Употребленіе.** Примѣненіе красной дымящейся кислоты основывается на ея разрушающемъ дѣйствіи; она, при нагрѣваніи, совершенно сжигаетъ органическія тѣла и потому употребляется при количественномъ анализѣ галоидовъ въ органическихъ соединеніяхъ. Окисляющимъ дѣйствіемъ красной азотной кислоты пользуются для превращенія сѣрнистыхъ соединеній въ сѣрнокислыя; см. также іодъ и пикриновая кислота.

## 5. Азотнокислая закись ртути, $Hg_2(NO_3)_2$ , Мол. в. 560,30.

### *Hydrargyrum nitricum oxydulatum.*

**Приготовленіе.** Одна часть металлической ртути обливается на холоду одною частью чистой азотной кислоты \*) уд. в. 1,185. Смѣсь ставятъ на нѣсколько дней въ холодное мѣсто до кристаллизаціи. Полученные кристаллы отдѣляются отъ маточнаго раствора и растворяются въ горячей водѣ, подкисленной слегка азотною кислотой; растворъ упаривается и снова подвергается кристаллизаціи. Выдѣляющіеся при этомъ кристаллы высушиваются на глиняныхъ пористыхъ пластинкахъ. Реактивъ сохраняется въ стеклянкѣ, на дно которой налито нѣсколько ртути.

**Свойства.** Азотнокислая закись ртути кристаллизуется безцвѣтными моноклиническими таблицами, содержащими двѣ частицы воды. Плавится при  $70^\circ$ , причемъ теряетъ воду, и вѣтривается въ сухомъ воздухѣ. Растворяется вполне въ равномъ количествѣ горячей воды; особенно хорошо растворима въ водѣ, подкисленной азотною кислотой. *Растворъ  $Hg_2(NO_3)_2$  имѣетъ кислую реакцію*; онъ легко поглощаетъ кислородъ и переходитъ въ соль окиси; во избѣжаніе этого послѣдняго обстоятельства его и сохраняютъ въ стеклянкахъ, на дно которыхъ налито нѣсколько металлической ртути.  $Hg_2(NO_3)_2$  разлагается отъ избытка неподкисленной азотною кислотой воды, причемъ выдѣляется нерастворимый свѣтложелтый осадокъ основной азотнокислой соли. Разведенный растворъ  $Hg_2(NO_3)_2$  даетъ съ амміакомъ *черный аморфный осадокъ*, растворимый въ соляной, азотной и уксусной кислотахъ и нерастворимый въ водѣ и спиртѣ.  *$Hg_2(NO_3)_2$  относится къ числу сильныхъ ядовъ.*

**Испытаніе.** Чистая соль азотнокислой закиси ртути должна быть совершенно летучей, а кристаллы ея должны быть безцвѣтны. Истертые кристаллы  $Hg_2(NO_3)_2$ , при взбалтываніи съ

\*) При употребленіи избытка азотной кислоты образуется азотнокислая окись ртути.

известковою водою, окрашиваются въ черный цвѣтъ. Если же получается желтоватая или красноватая окраска, то это указываетъ на присутствіе окисной соли. Растворъ азотнортутистой соли, подкисленный азотною кислотою, при смѣшиваніи его съ разведенной соляною кислотою или растворомъ хлористаго натрія, долженъ давать обильный осадокъ каломели, а отфильтрованная съ осадка жидкость не должна чернѣть отъ сѣроводорода и хлористаго олова (отсутствіе азотнокислой окиси ртути).

**Употребленіе.** Азотнокислая закись ртути служитъ для опредѣленія нѣкоторыхъ легко окисляемыхъ тѣлъ, какъ, напримѣръ, муравьиной кислоты, которая окисляется на счетъ этой соли (причемъ ртуть выдѣляется въ мелкораздробленномъ видѣ). См. также Миллоновъ реактивъ.

**Продажная  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$**  часто содержитъ большое количество соли окиси. Испытаніе на эту примѣсь должно производить очень аккуратно, такъ какъ во время самого опыта закись ртути легко можетъ частью перейти въ окись.

## 6. Азотнокислая окись урана, $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 502,46.

### Uranium nitricum.

**Приготовленіе.** Нечистый продажный препаратъ растворяется въ водѣ и фильтруется; въ фильтратъ пропускаютъ сѣрнистый газъ, который возстановляетъ находящуюся въ препаратѣ мышьяковую кислоту въ мышьяковистую, затѣмъ жидкость нагрѣвается до  $60^\circ$  и въ нее пропускаютъ струю сѣроводорода, который осаждаетъ свинецъ, мышьякъ, олово и др. Послѣ фильтрованія жидкость подкисляютъ азотною кислотою и выпариваютъ, выпадаетъ азотнокислая окись урана, которая перекристаллизовывается изъ эѳира.

**Свойства.** Азотнокислая окись урана представляетъ красивые, прозрачные желтовато-зеленые кристаллы, легко вывѣтривающіеся и растворимые въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ. Уд. в. = 2,8. При нагрѣваніи кристаллы плавятся и выдѣляютъ азотную кислоту и воду; при прокаливаніи остается кирпично-красный порошокъ  $\text{UO}_3$ , который затѣмъ теряетъ часть кислорода и переходитъ въ  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

**Испытаніе.** Растворяютъ 1 гр. препарата въ 20 к. с. воды, прозрачный растворъ не долженъ измѣняться отъ прибавленія хлористаго барія, а также амміака и углекислаго аммонія. Къ 5 гр. препарата приливаютъ 5 к. с. соляной кислоты и разво-

дять водой до 100 к. с.; растворъ нѣсколько нагрѣвается и въ него пропускають сѣроводородъ, причемъ не долженъ выпасть осадокъ. Къ 1 к. с. раствора (1:20) прибавляютъ 1 к. с. сѣрной кислоты и 1 каплю нормальнаго раствора хамелеона (1 к. с. = 0,0056Fe), растворъ долженъ оставаться нѣкоторое время окрашеннымъ (*закись урана*).

**Употребленіе.** Азотнокислая окись урана служить хорошимъ реактивомъ для фосфорной кислоты; къ испытуемой жидкости приливаютъ растворъ уксуснонатріевой соли и уксусноокислаго амміака—выпадаетъ желтоватобѣлый осадокъ *фосфорно-аммонійноурановой соли*  $(UO_2)NH_4PO_4$ . Если испытуемая жидкость нейтральна, то отъ приливанія раствора азотнокислой окиси урана выпадаетъ желтый студенистый осадокъ *фосфорноурановой соли*  $(UO_2)HPO_4$ ; осажденіе это происходитъ въ присутствіе уксусной кислоты, но не происходитъ при другихъ кислотахъ (HCl и др.). Осадокъ  $(UO_2)NH_4PO_4$  также не растворяется въ водѣ и уксусной кислотѣ. Растворъ его въ минеральныхъ кислотахъ, при кипяченіи съ уксусноокислымъ аммоніемъ, выдѣляетъ всю фосфорную кислоту. Такимъ образомъ азотнокислой окисью урана можно пользоваться для удаленія фосфорной кислоты изъ растворовъ. Подробное описаніе приготовления нормальнаго раствора азотнокислой окиси урана можно найти въ «*Untersuchung landwirthschaftl. u. gewerbl. wichtiger Stoffe*» J. König'a.

Соли урана, какъ въ твердомъ видѣ, такъ и въ видѣ растворовъ, нужно хранить въ темныхъ, хорошо закрытыхъ стеклянкахъ.

**Продажная азотнокислая окись урана** очень часто содержитъ примѣсь сѣрнокислыхъ солей, мышьяка, натрія и аммонія.

## 7. Азотнокислое серебро (ляписъ), $AgNO_3$ , Мол. в. 169,55.

### Argentum nitricum.

**Приготовленіе.** Получается раствореніемъ чистаго серебра (3 ч.) въ химически-чистой 30% азотной кислотѣ (8 ч.). *Работа ведется подъ тягой.* Когда металлъ совершенно растворится, выпариваютъ растворъ до-суха, остатокъ снова растворяется и перекристаллизовывается. Если же для растворенія взято нечистое серебро, то въ растворѣ получается смѣсь азотносѣрной и азотносеребряной солей. Для отдѣленія ихъ прибавляютъ къ раствору соляной кислоты до прекращенія выдѣленія осадка. Творожистый осадокъ хлористаго серебра ( $AgCl$ ) быстро собирается на бумажную фильтру, промывается нѣсколько разъ

водой и прокаливается въ тиглѣ съ содою:  $2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{O} + \text{Ag}_2$ . При этомъ получается химически-чистое металлическое серебро, которое промывается въ водѣ для удаленія приставшихъ къ нему частичекъ  $\text{NaCl}$  и растворяется въ азотной кислотѣ. Растворъ  $\text{AgNO}_3$  выпаривается и подвергается кристаллизаціи. Растворъ азотнокислаго серебра сохраняется въ темной стеклянкѣ съ хорошо притертою пробкой \*).

**Свойства.** Азотносеребряная соль кристаллизуется въ большихъ безцвѣтныхъ ромбическихъ табличкахъ. Она растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. *Растворы ея имѣютъ нейтральную реакцію.* Отъ дѣйствія свѣта чистая соль не измѣняется, но при соприкосновеніи съ органическими тѣлами она, подѣ влияніемъ свѣта, окисляетъ эти послѣднія (органическія вещества покрываются черными пятнами). При нагрѣваніи до  $200^\circ$  азотносеребряная соль плавится. Если расплавленное  $\text{AgNO}_3$  вылить въ формы, то оно получается въ видѣ бѣлыхъ, твердыхъ палочекъ, извѣстныхъ подѣ названіемъ *адскаго камня* и употребляющихся въ медицинѣ для прижиганія. *Дѣйствуетъ ядовито на организмъ* (противоядія: взбитый въ пѣну яичный бѣлокъ, растворъ поваренной соли и молоко).  $\text{AgNO}_3$  свертываетъ бѣлокъ и разрушаетъ вещества, производящія гніеніе.

**Испытаніе.** Въ чистотѣ  $\text{AgNO}_3$  убѣждаются: 1) по совершенной растворимости его въ винномъ спиртѣ. Растворяютъ приблизительно 0,1 гр.  $\text{AgNO}_3$  въ нѣсколькихъ капляхъ дистиллированной воды и при слабомъ нагрѣваніи прибавляютъ къ раствору 4—5 к. с. абсолютнаго спирта. Если при этомъ получится нерастворимый осадокъ, не пропадающій въ теченіе нѣсколькихъ минутъ, то это укажетъ на присутствіе *селитры*, а бѣлая муть—на *хлористое серебро*; и 2) по совершенной растворимости въ амміакѣ, причѣмъ растворъ долженъ быть вполне безцвѣтенъ и прозраченъ. Синее окрашиваніе укажетъ на присутствіе *меди*, а мутность—на *висмутъ* или *свинецъ*. Присутствіе *свинца* можетъ быть открыто еще и слѣдующимъ образомъ: растворяютъ кусочекъ ляписа въ водѣ (1:10), растворъ смѣшиваютъ съ четвернымъ объемомъ слабой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и смѣсь нагрѣваютъ до кипѣнія (*мутъ обозначаетъ свинецъ*). Если къ раствору  $\text{AgNO}_3$  прилить раствора хлористаго натрія или слабой соляной кислоты, то долженъ получиться обильный творожистый осадокъ хлористаго серебра; отдѣленная отъ этого послѣдняго жидкость не должна давать, при выпариваніи

\*) Нечистое азотнокислосое серебро можетъ быть очищено повторной кристаллизаціей, такъ какъ  $\text{AgNO}_3$  менѣе растворимо чѣмъ азотнокислая мѣдь; можно также для этой цѣли воспользоваться большей растворимостью азотнокислой мѣди въ алкогольѣ.

ея на платиновой пластинкѣ, ни малѣйшаго остатка, а при дѣйствиі сѣрнистаго водорода не должна окрашиваться или выдѣлять осадка.

**Количественное опредѣленіе  $AgNO_3$** , производится лучше всего титрованіемъ нормальнымъ растворомъ соды. Методъ этотъ предложенъ *Гей-Люссакомъ* и подробно описанъ въ *Lehrbuch der Titrimethode Mohr's*, стр. 418.

**Употребленіе.** Растворъ  $AgNO_3$  даетъ со слабой соляною кислотой и растворимыми хлористыми металлами бѣлый аморфный осадокъ *хлористаго серебра*, нерастворимый въ азотной кислотѣ, но растворяющійся легко въ амміакѣ. Съ бромистоводородною кислотой или бромистымъ калиемъ онъ даетъ блѣдножелтый осадокъ *бромистаго серебра*, нерастворимый въ водѣ и азотной кислотѣ и трудно растворимый въ амміакѣ. Іодистый калий съ растворомъ азотнокислаго серебра даетъ желтоватобѣлый осадокъ *іодистаго серебра*, нерастворимый въ амміакѣ и азотной кислотѣ. *Синеродистое серебро*, получающееся осажденіемъ раствора азотнокислаго серебра синеродистымъ калиемъ, представляетъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ азотной кислотѣ и растворяющійся въ амміакѣ и синеродистомъ калиѣ. Желѣзистосинеродистое, желѣзосинеродистое и сѣрнистое серебро также нерастворимы въ азотной кислотѣ.

Вообще азотнокислымъ серебромъ осаждаются слѣдующія кислоты:

Фосфорная	—	получается желтый осад.,	растворимый въ азотн. кислотѣ
Угольная	»	бѣлый	» » » »
Сѣрнистая	»	»	» » » »
Сѣрноватистая	»	»	быстро чернѣющій на воздухѣ.
Борная	»	»	растворимый въ азотн. кислотѣ.
Хлористоводородная	»	»	нерастворимый » »
Бромистоводородная	»	»	» » » »
Іодистоводородная	»	желтоватый	» » » »
Ціанистая	»	бѣлый	» » » »
Щавелевая	»	»	» » » »
Мышьяковистая	»	желтый	» » » »
Мышьяковая	»	краснобурый	» » » »
Хромовая	»	коричневокрасн.	» » » »

Аммоніакальный растворъ  $AgNO_3$  часто примѣняется въ органической химіи; альдегиды выдѣляютъ металлическое серебро (качественная реакція); ацетиленъ даетъ ацетиленистое серебро и пр.

**Продажное азотнокислое серебро.** Въ продажѣ, какъ мы уже замѣтили, имѣется очень чистое  $AgNO_3$ ; обыкновенно оно отлито палочками, можно достать и кристаллы. Для медицинскихъ цѣлей часто употребляется  $AgNO_3$  съ хлористымъ серебромъ иногда съ азотнокислымъ свинцомъ; приведенные нами методы испытанія даютъ возможность легко отличить эти сорта.

## 8. Азотнокислый аммоній, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , Мол. в. 79,90

### Ammonium nitricum.

**Приготовление.** Легко получается при приливаніи къ азотной кислотѣ раствора амміака или углекислаго аммонія; при выпариваніи образуются кристаллы, не содержащіе кристаллизационной воды.

**Свойства.** Азотнокислый аммоній кристаллизуется шестисторонними призмами. При  $160^\circ$  плавится, а при  $180^\circ$  разлагается на воду и закись азота:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ . На воздухѣ онъ сырѣетъ, растворяется въ 0,5 ч. воды и 20 частяхъ спирта. При нагрѣваніи смѣси  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и сѣрной кислоты до  $100^\circ$  выдѣляется азотная кислота, въ растворѣ остается сѣрно-кислый аммоній; если температуру довести до  $160^\circ$ , то происходитъ выдѣленіе закиси азота. Въ первомъ случаѣ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  отнимаетъ амміакъ, во второмъ воду. При дѣйствіи щелочи на растворъ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  выдѣляется амміакъ. Если смѣшать равныя по вѣсу количества соли (въ видѣ порошка) и воды, то температура понижается отъ  $+15$  до  $-10$ .

**Испытаніе.** Чистый азотнокислый аммоній долженъ вполне улетучиваться при испареніи на платиновомъ листкѣ. Растворъ его, подкисленный соляною кислотой, не долженъ давать мути отъ хлористаго барія и, въ присутствіи азотной кислоты, не измѣняться отъ азотнокислаго серебра. При приливаніи къ раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (5 гр. соли въ 30 к. с. воды) магнезійальной смѣси и амміака не должно быть осадка даже по истеченіи нѣсколькихъ часовъ—*реакція на фосфорную кислоту*; водный растворъ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  не долженъ измѣняться отъ дѣйствія сѣроводорода, амміака, сѣрнистаго аммонія и щавелевокислаго аммонія—*реакціи на металлы*; при выпариваніи на водяной банѣ до-суха 1 гр.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  съ нѣсколькими каплями азотной кислоты остатокъ долженъ сохранить свой бѣлый цвѣтъ и нисколько не пожелтѣть или покраснѣть. По Герлаху при  $17,5^\circ\text{C}$ .

Уд. вѣсь.	Прог.	Уд. вѣсь.	Прог.	Уд. вѣсь.	Прог.
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$		$\text{NH}_4\text{NO}_3$		$\text{NH}_4\text{NO}_3$
1.0000	0	1.1310	30	1.2300	50
1.0425	10	1.1790	40	1.2835	60
1.0860	20				

**Количественное опредѣленіе.** Выдѣляютъ изъ испытуемой соли амміакъ при помощи ѣдкаго кали, поглощаютъ его избыткомъ титрованной кислоты, оставшуюся свободную кислоту опредѣ-

ляютъ обратнымъ титрованіемъ. Этотъ методъ примѣняется при анализѣ всѣхъ аммоніевыхъ солей; подробности смотри у *Mohr'a* и *Fresenius'a*.

**Употребленіе.**  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  способствуетъ болѣе быстрому сгоранію органическихъ веществъ: бумаги и др. Примѣняется также для полученія охлаждающей смѣси, лучше всего употреблять равныя по вѣсу количества соли и воды. При анализѣ угля и кокса по способу *Эшка* можно пользоваться  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  для превращенія сѣрнистокислыхъ солей въ сѣрнокислыя.

**Продажный  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .** Кромѣ чистаго препарата, имѣется также нечистый специально для приготовления охлаждающей смѣси; послѣдній содержитъ много сѣрной кислоты.

## 9. Азотнокислый барій, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , Мол. в. 260, 64.

### *Barium nitricum.*

**Приготовленіе.**  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  получается раствореніемъ углекислаго барія ( $\text{BaCO}_3$ ) или сѣрнистаго барія ( $\text{BaS}$ ) въ азотной кислотѣ. Углекислый барій можно приготовить осажденіемъ раствора сѣрнистаго барія углекислымъ натріемъ, а сѣрнистый барій получается при прокаливаніи тѣсной смѣси тяжелаго шпата съ углемъ.  $\text{BaS}$  растворимъ въ водѣ.

Азотнobarіевая соль получается также при обработкѣ витерита чистою (свободною отъ примѣси хлора) азотною кислотою (см. хлористый барій).

**Свойства.**  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  кристаллизуется въ правильныхъ октаэдрахъ, легко растворимыхъ въ водѣ, особенно горячей. 100 ч. воды растворяютъ при  $0^\circ$ —5 ч., при  $15^\circ$ —8 ч., при  $80^\circ$ —29 ч. и при  $100^\circ$ —36 ч.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . По *Kremers'у* процентное содержаніе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  въ водныхъ растворахъ при  $19,5^\circ$  будетъ слѣдующее:

% соли.	Уд. вѣсь.	% соли.	Уд. вѣсь.	% соли.	Уд. вѣсь.
2	1,017	6	1,050	10	1,077
4	1,037	8	1,069		

*Растворъ азотнobarіевой соли имѣетъ нейтральную реакцію.*

**Испытаніе.** Растворъ азотнокислаго барія не долженъ мутиться отъ прибавленія серебряной соли. Дальнѣйшее испытаніе см. хлористый барій.

**Количественное опредѣленіе** содержанія барія производится обыкновенно въсовымъ способомъ осажденіемъ при помощи слабой сѣрной кислоты (или какой-нибудь сѣрнокислой соли) сѣрнокислаго барія ( $BaSO_4$ ).

**Употребленіе.** Азотнокислый барій примѣняется часто въ лабораторіяхъ вмѣсто хлористаго барія, какъ осаждающее средство для солей сѣрной кислоты.

**Продажный  $Ba(NO_3)_2$ .** Содержитъ обыкновенно примѣси, главнымъ образомъ, свинца; при раствореніи даетъ муть.

## 10. Азотнокислый висмутъ, $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ , Мол. в. 485.

### Bismuthum nitricum.

**Приготовленіе.** Продажный металлическій висмутъ растворяютъ въ горячей азотной кислотѣ уд. в. 1,25; фильтруютъ отъ осадка, состоящаго изъ примѣсей къ висмуту другихъ металловъ (селена, теллура, серебра и золота), черезъ стеклянную вату или азбестъ, и азотнокислый висмутъ кристаллизуется изъ концентрированнаго раствора; при этомъ выпадаютъ хорошо образованныя прозрачныя триклиническія призмы, легко растворимыя въ небольшомъ количествѣ воды, по прибавленіи нѣсколькихъ капель азотной кислоты.

**Свойства.** Азотнокислый висмутъ представляетъ собою кристаллы, плавящіеся при незначительномъ нагрѣваніи и отдающіе воду и кислоту уже при  $80^\circ$ ; при  $260^\circ$  происходитъ дальнѣйшее разложеніе. Кристаллы  $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$  очень ѣдкіе. При прибавленіи воды къ азотнокислому висмуту осаждается *бѣлый творожистый осадокъ* различнаго состава въ зависимости отъ количества прибавленной воды; первоначально образуется—*magisterium Bismuthi*— $Bi(OH)_2 \cdot NO_3$ , которое при дальнѣйшемъ дѣйствіи воды переходитъ въ соль  $(BiO)_2 \cdot OH \cdot NO_3$ .

**Испытаніе.** Въ препаратѣ ищутъ всѣ тѣ вещества, которыя обыкновенно находятся въ металлическомъ висмутѣ, какъ примѣси (см. висмутъ). Примѣсь углекислыхъ солей легко узнается по выдѣленію угольной кислоты, при раствореніи препарата въ слабой сѣрной кислотѣ (см. гидратъ окиси висмута). Препарат должно хранить въ хорошо закрытой стеклянкѣ; если черезъ нѣкоторое время онъ принимаетъ сѣроватую окраску, то это указываетъ на примѣсь азотнокислаго серебра.

**Употребленіе.** Часто замѣняетъ гидратъ окиси висмута (см. послѣдній).

**Продажный азотнокислый висмутъ** часто содержитъ свинецъ и мышьякъ.

## 11. Азотнокислый калий, $KNO_3$ , Мол. в. 100, 92.

### *Kalium nitricum.*

**Приготовление.** Азотнокалиевая соль или селитра получается нейтрализаціею поташа азотной кислотой. Растворъ выпаривается до  $28^\circ$  В. и, при охлажденіи его, выдѣляются кристаллы  $KNO_3$ . Продажная селитра можетъ быть очищена раствореніемъ въ водѣ и обработываніемъ полученнаго раствора углекалиевой солью для удаленія известковыхъ и магнезіальныхъ солей, находящихся въ сырой селитрѣ. Растворъ сгущаютъ выпариваніемъ и, при охлажденіи, азотнокалиевая соль выдѣляется въ длинныхъ ромбическихъ призмахъ. Полученная такимъ образомъ селитра очищается новою кристаллизаціею. Въ настоящее время  $KNO_3$  (обыкновенная селитра) добывается главнымъ образомъ изъ чилийской селитры ( $NaNO_3$ ), встрѣчающейся въ большихъ количествахъ въ природѣ. Для превращенія  $NaNO_3$  въ  $KNO_3$  пользуются или поташемъ или хлористымъ калиемъ:  $NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$ .

**Свойства.**  $KNO_3$  представляетъ безцвѣтную соль, имѣющую прохладительный вкусъ. Селитра растворима въ водѣ:

100 ч. воды растворяютъ по *Gay-Lussac*'у.

т°.	% $KNO_3$ .	т°.	% $KNO_3$ .	т°.	% $KNO_3$ .
0	13,32	24,94	38,40	65,45	125,42
5,01	16,72	35,13	54,82	79,72	169,27
11,67	22,23	45,10	74,66	97,66	236,45
17,91	29,31	54,72	97,05		

*Растворъ ея имѣетъ среднюю реакцію.* При прокаливаніи  $KNO_3$  онъ теряетъ сначала кислородъ и превращается въ азотистокалиевую соль, а затѣмъ, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи, получается окись калия ( $K_2O$ ). Плавится при  $340^\circ C$ .; прокаливаемая съ углемъ даетъ вспышку, сгорающая фиолетовымъ пламенемъ. *Въ спирту нерастворимъ.*  $KNO_3$ , въ отличіе отъ  $NaNO_3$ , не гигроскопиченъ. Кристаллы  $KNO_3$  не содержатъ воды, но легко даютъ трещины, въ которыхъ удерживается нѣкоторое количество того раствора, изъ котораго они кристаллизовались; поэтому при кристаллизаціи селитры лучше получать не крупные кристаллы, а такъ называемую селитряную муку.

Удѣльный вѣсъ раствора азотнокислаго калия при  $21^\circ$ .

Уд. вѣсъ.	Проц. $KNO_3$ .	Уд. вѣсъ.	Проц. $KNO_3$ .	Уд. вѣсъ.	Проц. $KNO_3$ .
1.0058	1	1.0555	9	1.1097	17
1.0118	2	1.0621	10	1.1160	18
1.0178	3	1.0686	11	1.1242	19
1.0239	4	1.0752	12	1.1316	20
1.0300	5	1.0819	13	1.1390	21
1.0363	6	1.0887	14	1.1464	22
1.0425	7	1.0956	15	1.1539	23
1.0490	8	1.1026	16	1.1613	24

**Испытаніе.** См. азотнокислый натрій.

**Употребленіе.**  $KNO_3$  обладает сильно окисляющими свойствами, а потому онъ можетъ служить въ лабораторіяхъ для той же цѣли, что и  $NaNO_3$ . Кроме того, имъ пользуются также для установленія титра раствора сульфюиндиговыхъ кислотъ. Имѣеть громадное примѣненіе для приготовленія пороха, причемъ  $KNO_3$  не можетъ быть замѣненъ чилийской селитрой, вслѣдствіе гигроскопичности послѣдней; для порохового дѣла селитра должна быть очень чистой, такъ какъ самая незначительная примѣсь натровыхъ, магнезіальныхъ и известковыхъ солей и хлористыхъ металловъ дѣлаеть порошокъ способнымъ притягивать влажность.

**Продажный  $KNO_3$**  содержитъ обыкновенно небольшія количества  $NaCl$ ; имѣется также очень чистый препаратъ.

## 12. Азотнокислый кальцій, $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$ , Мол. в. 235, 53.

### Calcium nitricum.

**Приготовленіе.** Получается нейтрализаціею мѣла азотной кислотой или раствореніемъ хлористаго кальція ( $CaCl^2$ ) въ азотной кислотѣ. Растворъ упаривается до  $55^\circ B.$  и подвергается кристаллизаціи.

**Свойства.**  $Ca(NO_3)_2$  растворимъ въ водѣ и спиртѣ. 150 ч. воды при  $15^\circ$  растворяють 300 ч. азотноизвестковой соли. Онъ весьма гигроскопиченъ.

**Испытаніе.** Чистый азотнокислый кальцій долженъ вполне растворяться въ водѣ. Водный его растворъ долженъ быть со-

вершенно прозрачнымъ и не мутится отъ прибавленія  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$ .

**Употребленіе.**  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  употребляется вмѣсто хлористаго кальція, когда въ растворѣ не хотять вводить хлористыхъ соединенийъ.

**Продажный азотнокислый кальцій.** Кромѣ специальнаго препарата *Calcium nitricum purissimum*, вполне пригоднаго для анализа, существуютъ сорта, содержащіе очень часто много различныхъ примѣсей.

### 13. Азотнокислый кобальтъ, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 290,28.

#### *Cobaltum nitricum.*

**Приготовленіе.** Получается раствореніемъ углекислаго кобальта въ чистой азотной кислотѣ:  $\text{CoCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . По *Фрезеніусу* \*)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  готовятъ слѣдующимъ образомъ: 3 ч. кислаго сѣрнокислаго калия ( $\text{KHSO}_4$ ) плавятъ въ гессенскомъ тиглѣ и прибавляютъ туда же небольшими порціями 1 ч. мелкоистертой и хорошо обожженной кобальтовой руды. Когда расплавленная масса сгустится настолько, что станетъ тѣстообразной, тогда ее подвергаютъ дѣйствию болѣе сильнаго жара, пока вся сѣрная кислота удалится и выдѣленіе густыхъ бѣлыхъ паровъ прекратится. Тигель охлаждають, содержащаяся въ немъ масса превращается въ порошокъ и обрабатывается горячею водою, пока нерастворимая часть станетъ совершенно мягкой. Полученный такимъ образомъ розовокрасный растворъ, совершенно свободный отъ никкеля и мышьяка и содержащій лишь примѣсь желѣза, процѣживается и къ нему прибавляютъ немного углекислаго натрія для того, чтобы выдѣлилось нѣсколько углекислаго кобальта, подогрѣваютъ жидкость и освобождаютъ отъ осадка новой фильтраціей. Растворъ, освобожденный совершенно отъ примѣси желѣза, разлагають нагрѣваніемъ съ углекислымъ натріемъ, хорошенько промываютъ образовавшійся осадокъ и, пока онъ еще влаженъ, обрабатываютъ его избыткомъ щавелевой кислоты ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ). Розоватокрасную щавелевокобальтовую соль ( $\text{CoC}_2\text{O}_4$ ) тщательно промываютъ въ водѣ, высушиваютъ и затѣмъ прокаливаютъ въ стеклянной трубкѣ въ струѣ водорода. При этомъ получается металлическій кобальтъ и выдѣляется угольная кислота. Полученный такимъ образомъ металлъ промывается сначала слабой уксусной кислотой, затѣмъ чистой

\*) *Fresenius: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse*, 1870, стр. 98 и *Hütte: Taschenbuch für Chemiker und Hüttenleute*, стр. 236.

водой и, наконецъ, растворяется въ слабой азотной кислотѣ. Растворъ азотнокислаго кобальта обрабатываютъ, въ случаѣ содержанія мѣди, сѣрнистымъ водородомъ. Жидкость отфильтровываютъ отъ выдѣлившейся сѣрнистой мѣди, а фильтратъ выпариваютъ до-суха на водяной банѣ.

**Свойства.** Азотнокислый кобальтъ кристаллизуется въ видѣ темнокрасныхъ призмъ, расплывающихся на влажномъ воздухѣ. Сохраняется въ стеклянкахъ съ притертыми пробками.

**Испытаніе.** Растворъ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (1 ч. соли въ 20 воды) не долженъ мутнѣть отъ приливанія хлористаго барія (*реакція на сѣрную кислоту*); растворъ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (1 ч. соли въ 5 к. с. воды), подкисленный 2 к. с. соляной кислоты не долженъ измѣняться при пропусканіи сѣроводорода (*реакція на свинецъ, мѣдь и др. металлы*); при раствореніи 2 гр. соли въ 100 к. с. воды и обработкѣ этого раствора амміакомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ получается въ осадкѣ весь кобальтъ; при выпариваніи и дальнѣйшемъ прокачиваніи фильтрата не должно оставаться какого-либо остатка (*реакція на щелочныя соли*). Относительно различныхъ методовъ отдѣленія кобальта отъ никкеля см. Kraus: Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1891, стр. 227.

**Употребленіе.** При прокачиваніи закиси кобальта съ нѣкоторыми неплавкими тѣлами получаютъ особыя цвѣтныя соединенія; поэтому  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  можетъ служить для открытія нѣкоторыхъ тѣлъ, какъ напримѣръ, окиси цинка и глинозема.

**Продажный азотнокислый кобальтъ** очень часто содержитъ много сѣрнокислаго кобальта и солей никкеля.

## 14. Азотнокислый натрій, $\text{NaNO}_3$ , Мол. в. 84,89.

### Natrium nitricum.

**Приготовленіе.** Азотнонатріевая соль или чилійская селитра получается нейтрализаціею чистаго углекислаго натрія азотной кислотой и выпариваніемъ раствора до кристаллизаціи. Продажная селитра очищается слѣдующимъ образомъ: она растворяется въ небольшомъ количествѣ воды, насыщается содой (для удаленія магнезійныхъ солей) до слабо щелочной реакціи, затѣмъ полученный растворъ процеживаютъ и выпариваютъ до  $40^\circ\text{В}$ . при постоянномъ размѣшиваніи. Выдѣлившіеся кристаллы помѣщаются въ воронку (отверстіе которой затыкается слабо ватой), промываются сначала насыщеннымъ растворомъ азотнокислаго натрія, а затѣмъ небольшимъ количествомъ дистиллированной воды (пока проба стекающей жидкости не бу-

деть давать мути отъ  $\text{AgNO}_3$ ). Промытые такимъ образомъ кристаллы селитры снова перекристаллизовываются.

Свойства. Азотнокислый натрій кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ, прозрачныхъ ромбоэдровъ гексагональной системы, очень близкихъ къ кубу, а потому  $\text{NaNO}_3$  часто называется *кубическою селитрою*. Вкусъ его горьковатосоленый, охлаждающій. Легко растворимъ въ водѣ.

100 ч. воды растворяють  $\% \text{NaNO}_3$

т°	по Poggiale	по Мауменé	т°	по Poggiale	по Мауменé
— 6	68,80	—	60	119,94	131,11
0	79,75	70,94	70	129,63	142,31
+ 10	84,30	78,57	80	140,72	153,72
16	87,63	—	90	153,63	165,55
20	89,55	87,97	100	168,20	178,18
30	95,37	98,26	110	—	294,26
40	102,31	109,01	119,4	—	213,43
50	111,13	120,00	120	225,30	—

Онъ растворимъ также въ спиртѣ. Во влажномъ воздухѣ расплывается. *Растворъ его имѣетъ среднюю реакцію.*

Удѣльный вѣсъ раствора азотнокислаго натрія при 25,2°

Уд. вѣсъ.	Проп. $\text{NaNO}_3$						
1.0065	1	1.0962	14	1.1987	27	1.3055	39
1.0131	2	1.1035	15	1.2070	28	1.3155	40
1.0197	3	1.1109	16	1.2154	29	1.3255	41
1.0264	4	1.1184	17	1.2239	30	1.3355	42
1.0332	5	1.1260	18	1.2325	31	1.3456	43
1.0399	6	1.1338	19	1.2412	32	1.3557	44
1.0468	7	1.1418	20	1.2500	33	1.3659	45
1.0537	8	1.1498	21	1.2589	34	1.3761	46
1.0606	9	1.1578	22	1.2679	35	1.3864	47
1.0676	10	1.1659	23	1.2770	36	1.3968	48
1.0746	11	1.1740	24	1.2863	37	1.4074	49
1.0817	12	1.1822	25	1.2958	38	1.4180	50
1.0889	13	1.1904	26				

**Испытаніе.** При приливаніи къ раствору  $\text{NaNO}_3$  (3 гр.  $\text{NaNO}_3$  въ 50 к. с. воды) ѣдкаго аммонія, щавелевокислаго аммонія и сѣрнистаго аммонія не должно быть никакого измѣненія; также и при пропусканіи въ нѣсколько подкисленный соляной кислотой растворъ  $\text{NaNO}_3$  сѣрводорода не должно произойти никакого потемнѣнія и осадка.

Сѣроуглеродъ и хлорная вода не должны обнаружить никакого измѣненія въ растворѣ  $\text{NaNO}_3$ , причѣмъ не должно образоваться фіолетоворозовой или желтобурой окраски (*отсутствіе іода и брома*). Въ отсутствіи іода убѣждаются также съ помощью перекиси марганца ( $\text{MnO}_2$ ) и сѣрной кислоты: при нагрѣваніи раствора  $\text{NaNO}_3$  съ  $\text{MnO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выдѣляются, въ случаѣ содержанія іода въ селитрѣ, фіолетовые пары (см. свойства іода).

Для обнаруживанія присутствія въ  $\text{NaNO}_3$  калийной соли нельзя пользоваться обычными реактивами на калий (винной кислотой и хлорной платиной), такъ какъ эти реактивы примѣнимы только для довольно крѣпкихъ растворовъ калийной соли. Въ данномъ случаѣ хорошо прибѣгнуть къ окрашиванію пламени (смотрѣть на пламя черезъ синюю призму) или къ реактиву, предложенному *Gilbert'омъ* (*Z. f. angew. Chemie*, 1894, стр. 122), который готовится слѣдующимъ образомъ: къ раствору уксуснокислаго кобальта (10 гр. въ 25 к. с. воды) приливаютъ подкисленный уксусной кислотой растворъ азотистокислаго натрія (20 гр. чистой соли въ 40—50 к. с. воды); если при этомъ образуется муть, что указываетъ на примѣсь калийной или амміачной соли въ азотистокисломъ натріѣ, то даютъ осадку отстояться нѣсколько часовъ въ тепломъ мѣстѣ и затѣмъ фильтруютъ. Реактивомъ *Gilbert'a* можно обнаружить содержаніе даже  $\frac{1}{10}\%$  калийной соли въ чилийской селитрѣ. Для открытія калия въ  $\text{NaNO}_3$  поступаютъ слѣдующимъ образомъ: растворяютъ изслѣдуемую селитру (10 гр. въ 10 к. с. воды) при нагрѣваніи; къ 1 к. с. полученнаго раствора приливаютъ одну, двѣ капли реактива; въ присутствіи даже незначительныхъ количествъ калийной соли выдѣляется черезъ нѣкоторое время очень характерный *желтый кристаллическій осадокъ*.

**Употребленіе.** Азотнокислый натрій служитъ сильнымъ окисляющимъ средствомъ, потому что онъ легко отдаетъ свой кислородъ, при нагрѣваніи со всѣми способными къ окисленію тѣлами. Употребляется онъ также для приготовленія азотной кислоты и калийной селитры ( $\text{KNO}_3$ ). Чаще всего его употребляютъ для превращенія сѣрнистыхъ металловъ, каковы: сѣрнистое олово, сѣрнистая сурьма и сѣрнистый мышьякъ, — въ соответствующія имъ окиси или кислоты.

**Продажный азотнокислый натрій.** Кромѣ хорошаго чистаго препарата *Natrium nitricum purissimum*, содержащій около 99%  $\text{NaNO}_3$ , пмѣется также и неочищенный  $\text{NaNO}_3$ , содержащій отъ 36% до 60%  $\text{NaNO}_3$ . Относительно содержания калийныхъ солей въ  $\text{NaNO}_3$  см. *Z. f. angew. Chemie*, 1892, № 4 и 1893, стр. 696.

## 15. Азотнокислый стронцій, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , Мол. в. 211,08.

### *Strontium nitricum.*

**Приготовление.** Получается раствореніемъ углекислаго или хлористаго стронція въ чистой азотной кислотѣ.

**Свойства.** Онъ кристаллизуется безъ воды, въ спирту неразстворимъ, а растворяется легко въ водѣ: 100 ч. воды при  $15^\circ$  растворяютъ 65 ч. азотностронціановой соли. При накаливаніи онъ даетъ окись стронція. Азотнокислый стронцій сообщаетъ горящимъ тѣламъ яркочерное окрашиваніе, а потому и употребляется часто для бенгальскихъ огней.

**Испытаніе.** При прибавленіи къ раствору  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  кремнефтористоводородной кислоты не должно быть помутнѣнія (*реакція на соли барія*); послѣ осажденія всего стронція въ видѣ сѣрнокислой соли и фильтрованія, фильтратъ не долженъ давать осадка съ амміакомъ и щавелевокислымъ аммоніемъ (*реакція на известь*).

## 16. Алканна (настой алканны, алканная тинктура).

**Приготовление и свойства.** Реактивъ представляетъ собой спиртовую вытяжку сухихъ корней алканны (*Alcanna tinctoria*), темнокраснаго цвѣта. Алкогольная тинктура должна быть настолько разбавлена водой, чтобы не растворяла смоль.

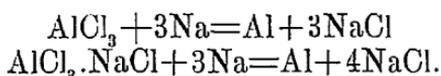
**Употребленіе.** Алканная настойка употребляется въ растительной гистологіи, гдѣ она служитъ реактивомъ преимущественно на жиры и жирныя масла, которыя окрашиваются отъ нея въ *розовый* или *малиновый цвѣтъ*. Она также окрашиваетъ эфирныя масла и смолы. Примѣняется для обнаруженія въ тканяхъ капель и скопленій жировъ прибавленіемъ къ тонкому разрѣзу изслѣдуемой ткани (лежащему въ водѣ) капли реактива.

## 17. Алюминій, Al, Ат. в. 27,04.

### *Aluminium.*

**Приготовление.** Металлическій алюминій получается накали-

ваніємъ хлористаго алюминія, или двойной соли хлористаго алюминія и хлористаго натрія, съ металлическимъ натріемъ:

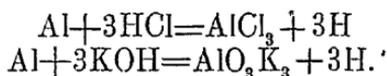


Электролитическіе способы получения алюминія основаны на разложеніи токомъ смѣси окиси алюминія (сѣрнистаго алюминія и нѣкоторыхъ другихъ соединеній алюминія) и угля.

Для получения химически-чистаго алюминія изъ продажнаго *Маллетъ* обрабатывалъ продажный металлъ, содержавшій 96,89% алюминія, бромомъ; бромиды подвергались фракціонированной перегонкѣ и бромистый алюминій возстановлялся металлическимъ натріемъ. Полученный такимъ образомъ алюминій очищался еще повторнымъ плавленіемъ посредствомъ паяльной трубки.

**Свойства.** Въ компактномъ состояніи алюминій представляетъ оловянобѣлый сильно блестящій металлъ, уд. в. 2,6—2,7. Онъ очень тягучъ и ковокъ и можетъ быть вытягиваемъ въ тонкую проволоку и листы. Температура плавленія алюминія лежитъ между температурой плавленія цинка и серебра (около 700°). Нагрѣтый выше температуры плавленія алюминій не возгоняется, по охлажденіи онъ приобретаетъ значительную хрупкость. Алюминій тверже олова, но мягче мѣди и свинца; твердость его приблизительно равна твердости чистаго серебра. На воздухѣ какъ при обыкновенной температурѣ, такъ и при накачиваніи, алюминій почти не измѣняется; въ кипящей водѣ компактный алюминій не измѣняется, алюминіевая-же пыль разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ водорода. При накачиваніи въ атмосферѣ кислорода, алюминій сгораетъ яркимъ, блестящимъ свѣтомъ:  $2\text{Al} + 3\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Отъ дѣйствія азотной кислоты алюминій почти не измѣняется; разведенная сѣрная кислота очень медленно дѣйствуетъ на алюминій; крѣпкая сѣрная кислота, при нагрѣваніи, растворяетъ алюминій, при чемъ часть сѣрной кислоты раскисляется до сѣрнистой. Соляная кислота, ѣдкій натръ и кали легко растворяютъ алюминій даже на холоду:



При нагрѣваніи алюминій легко соединяется съ хлоромъ, бромомъ и іодомъ. Углекислыя щелочи чрезвычайно быстро окисляютъ алюминій, съ боромъ и силиціемъ алюминій образуетъ кристаллическія соединенія. Алюминій способенъ выдѣ-

лять очень многіе металлы изъ растворовъ, въ особенности, если растворъ нѣсколько щелоченъ. Въ близкомъ соприкосновеніи со ртутью алюминій приобретаетъ способность энергично реагировать съ водой:  $Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H$ . Достаточно самыхъ незначительныхъ количествъ ртути, чтобы алюминій получилъ эту новую способность, и восстановительная способность амальгамы алюминія\*) болѣе сильно выражена, чѣмъ у амальгамы натрія.

**Испытаніе.** Наиболѣе частыми примѣсами къ алюминію являются *кремній* и *жельзо*; *Regensburger* (*Zeitschr. für angewandte Chemie*, 1891 г., стр. 360) даетъ слѣдующій способъ опредѣленія этихъ примѣсей: навѣска отъ 2 до 4 гр., (смотря по качеству испытуемаго препарата) алюминіевыхъ стружекъ обрабатывается въ объемистой платиновой чашкѣ 13—25 гр. чистаго ѣдкаго кали и 25 к. с. горячей воды; платиновая чашка, на случай разбрызгиванія, прикрывается крышкой; для полного растворенія слѣдуетъ къ концу реакціи нѣсколько нагрѣть платиновую чашку. По охлажденіи, крышку споласкиваютъ соляной кислотой, нейтрализуютъ растворъ (соляной кислотой) и испаряютъ его до-суха при постоянномъ помѣшиваніи. Прокаленный и взвѣшенный остатокъ пробуютъ обычнымъ способомъ плавиковой кислотой *на кремній*.

Для опредѣленія *жельза* 3 гр. алюминіевыхъ стружекъ обрабатываются въ полулитровой колбѣ 50 к. с. 40% ѣдкаго кали, къ концу реакціи колбу нѣсколько нагрѣваютъ, къ раствору приливаютъ 200 к. с. чистой разведенной сѣрной кислоты уд. вѣса 1,16 и кипятятъ пока онъ не сдѣлается прозрачнымъ. По охлажденіи растворъ титруютъ хамелеономъ.

Для изслѣдованія алюминія на содержаніе *мышьяка*, *свръи* и *фосфора*, обрабатываютъ алюминій слабымъ растворомъ ѣдкаго натра или соляной кислотой. Выдѣляющійся водородъ не долженъ производить на бумагѣ, пропитанной азотнокислымъ серебромъ, *ни желтаго, ни чернаго пятна*.

Содержаніе *хлора* въ алюминіѣ открывается слѣдующимъ образомъ: 1—2 гр. алюминія растворяютъ въ ѣдкомъ натрѣ;

\*) *H. Wislicenus* и *L. Kaufmann* въ своей статьѣ «Amalgamirtes Aluminium mit Wasser als neutrales Reductionsmittel» (*Ber. d.d. Chem. Gesel.* 28, стр. 1923) даютъ слѣдующій способъ приготовленія амальгамы алюминія: алюминіевый порошокъ быстро споласкивается слабымъ растворомъ ѣдкаго натра и затѣмъ водой, на еще нѣсколько смоченный ѣдкимъ натромъ алюминій дѣйствуютъ въ теченіе 1—2 минутъ 1/2% растворомъ сулемы. Всѣ эти операціи повторяютъ очень быстро нѣсколько разъ. Наконецъ, порошокъ промывается (очень быстро) водой, спиртомъ и эфиромъ. Приготовленный препаратъ слѣдуетъ хранить подъ легко кипящимъ петролейнымъ эфиромъ.

растворъ нейтрализуютъ азотной кислотой, фильтруютъ, къ фильтрату приливаютъ азотнокислаго серебра.

**Употребленіе.** Въ количественномъ анализѣ алюминій (въ видѣ порошка) примѣняется для опредѣленія азотной кислоты. Принципъ способа основанъ на томъ, что выдѣляющійся при дѣйствіи ѣдкой щелочи на алюминій водородъ переводитъ азотную кислоту въ амміакъ; реакція идетъ согласно слѣдующему уравненію:  $\text{HNO}_3 + 8\text{H} = \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Зная количество водорода, выдѣляемое взятой навѣской алюминія и, опредѣливши опытомъ количество водорода, выдѣленное въ присутствіи азотной кислоты, мы, по разности, узнаемъ количество водорода, которое пошло на возстановленіе азотной кислоты, а отсюда вычисляется количество азотной кислоты. Такъ какъ различные сорта алюминія выдѣляютъ не одинаковое количество водорода, то передъ опытомъ необходимо опредѣлить какое количество водорода выдѣляетъ взятый алюминій. Подробности см. *Fresenius, Quantitative Analyse*.

Алюминій примѣняется также для выдѣленія водорода при изслѣдованіяхъ на мышьякъ. Въ органической химіи алюминій нашель себѣ примѣненіе при синтезѣ ароматическихъ углеводородовъ (*Radziewanowski: Bericht d. d. chem. Gesel., 28, стр. 1135*) и какъ возстановитель въ щелочномъ или въ солянокисломъ растворѣ.

Амальгама алюминія является прекраснымъ возстановителемъ въ нейтральномъ растворѣ; можетъ быть съ большимъ успѣхомъ примѣнена для обезвоживанія алкоголя.

*Гольдшмидтъ* въ 1898 году предложилъ употреблять опилки алюминія для полученія высокихъ температуръ и для добыванія въ чистомъ видѣ нѣкоторыхъ тугоплавкихъ металловъ (хромъ). Если смѣсь алюминіевыхъ опилокъ и окиси какого-нибудь металла (хрома, желѣза) зажечь при помощи особой зажигательной смѣси, то горѣніе сопровождается въ смѣси съ выдѣленіемъ такого количества тепла, что температура доходитъ до  $3000^\circ$ , окисль металла возстановляется и металлъ получается въ чистомъ видѣ со сплавленнымъ на немъ въ видѣ шлака глиноземомъ. Способъ *Гольдшмидта* получилъ уже большое распространеніе на практикѣ.

**Продажный алюминій.** Имѣются слѣдующіе препараты: чистый алюминій (98—99,75%) и обыкновенный алюминій (92—98%); техническій алюминій содержитъ въ видѣ примѣси: желѣзо, кремній, слѣды углерода и водорода, окись алюминія, иногда натрій, боръ и мѣдь. Нѣкоторые продажные сорта совершенно непригодны для аналитическихъ изслѣдованій, такъ какъ они со щелочами не выдѣляютъ водорода (*Stutzer, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1890, стр. 697*).

18. Амиловый алкоголь,  $C_5H_{12}O$ , Мол. в. 87,81.

## Alcohol amylic.

**Приготовление.** Изъ сивушнаго масла путемъ перегонки; очищается въ лабораторіяхъ фракціонированной перегонкой.

**Свойства.** Амиловый алкоголь представляетъ главную составную часть сивушнаго масла; по химическому составу это есть смѣсь изомеровъ, изъ которыхъ преобладаетъ изобутилкарбиноль  $(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2.OH$ . Точка кипѣнія  $131,6^\circ$ ; точка плавленія  $-134^\circ$ ; уд. вѣсъ 0,814. Прозрачная, безцвѣтная жидкость съ сивушнымъ запахомъ и жгучимъ вкусомъ; *ядовита*; при вдыханіи вызываетъ кашель и головокруженіе. На *лакмуз* не дѣйствуетъ.

**Испытаніе.** Малые предѣлы температуры кипѣнія легко позволяютъ отличить отъ сивушнаго масла; при испареніи нѣкотораго количества не должно оставаться викакого остатка; при взбалтываніи съ равнымъ объемомъ крупкой сѣрной кислоты не должно произойти потемнѣнія, а лишь слабая желтая или красноватая окраска (*фуруфуроль*). Для лабораторныхъ цѣлей вполне хорошъ препаратъ, удовлетворяющій вышеизложеннымъ требованіямъ; подробнѣе см. *Udranzky* (Zeitschr. phys. Ch. XIII, 148; Pharm. Centralhalle. 1890, № 4.).

**Употребленіе.** Какъ растворитель многихъ соединений, для извлеченія алкалоидовъ, также при изслѣдованіи пищевыхъ продуктовъ.

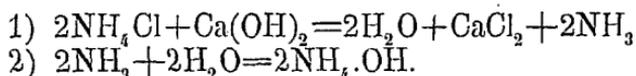
**Продажный амиловый алкоголь.** На ряду съ очень хорошимъ препаратомъ Alcohol amylic. pur. встрѣчаются и очень нечистые, содержащіе только 30% амиловаго алкоголя. Есть указаніе, что въ продажныхъ препаратахъ иногда встрѣчается *тиридинг* (Chem. Zeit., 1889 г., стр. 1062).

19. Амміакъ,  $NH_3$ ; ѣдкій аммоній,  $NH_4.OH$  (или  $NH_3 + H_2O$ ), Мол. в. 17,01.

## Liquor ammonii caustici.

**Приготовление.** Въ технику амміакъ получаютъ или изъ продуктовъ сухой перегонки остатковъ животныхъ и растений или изъ перегнившей мочи, или изъ амміачной воды, получающейся при сухой перегонкѣ каменнаго угля. Въ лабораторной практикѣ приходится пользоваться, какъ газообразнымъ амміакомъ ( $NH_3$ ), такъ и воднымъ амміакомъ (такъ называемымъ *подкислз аммоніемъ*, *нашатърнымъ спиртомъ*,  $NH_4.OH$ ), который представляетъ одинъ изъ самыхъ употребительныхъ реактивовъ

Газообразный аммиакъ всего удобнѣе получать изъ концентрированного воднаго аммиака умѣреннымъ нагрѣваніемъ, для высушиванія аммиака его пропускаютъ черезъ U-образныя трубки, наполненныя ѣдкимъ кали. Для приготовленія воднаго аммиака (ѣдкаго аммонія, нашатырнаго спирта) всего удобнѣе поступать слѣдующимъ образомъ: въ стеклянной колбѣ смѣшиваютъ 5 ч. порошкообразнаго нашатыря ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) съ 7 ч. гашеной извести. Смѣсь обливаютъ 10 ч. воды. Колба хорошенько встряхивается и затѣмъ нагрѣвается въ песчаной банѣ. Выдѣляющійся газъ пропускаютъ чрезъ промывную стклянку, въ которую налито немного воды, и отсюда онъ проводится въ охлажденный приѣмникъ, наполненный приблизительно 10—12 ч. воды. Нагрѣваніе колбы прекращаютъ, когда пузыри совершенно пропадаютъ. Реакція протекаетъ по слѣд. уравненію:



**Свойства.** Аммиакъ есть безцвѣтный газъ, отличающійся сильнымъ запахомъ и щелочной реакціей. Онъ вполне летучъ. При испареніи онъ выдѣляетъ большое количество теплоты и потому употребляется для искусственнаго приготовленія льда. При давленіи 6—7 атмосферъ аммиакъ сгущается въ жидкость. Онъ легко растворяется въ водѣ (въ холодной больше, чѣмъ горячей). 1 об. воды поглощаетъ при  $0^\circ\text{C}$  и давленіи 760 мм. 1050 об. аммиака. *Аммиакъ вообще представляетъ собою сильную щелочь.* Какъ газообразнымъ, такъ и воднымъ аммиакомъ можно нейтрализовать кислоты; надо при этомъ замѣтить, что аммиакъ прямо соединяется съ кислотами, причемъ образуются соотвѣтствующія соли; напр.  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$  (хлористый аммоній). *Группа  $\text{NH}_4$  носитъ названіе аммонія.* Если внести въ пары аммиака палочку, смоченную соляной кислотой, то образуется бѣлый дымокъ хлористаго аммонія. Бумажка, смоченная растворомъ азотнокислой закиси ртути, чернѣетъ отъ паровъ аммиака вслѣдствіе образованія чернаго соединенія закиси ртути съ аммиакомъ. Растворъ сулемы даетъ съ аммиакомъ бѣлый осадокъ. *Несслеровъ реактивъ* (пригот. см. дальше) даетъ съ растворами, содержащими аммиакъ, *желтокрасный или краснобурый осадокъ.*

#### Водный растворъ аммиака.

Удѣльный вѣсъ при  $15^\circ$ , по отношенію къ водѣ при  $15^\circ = 1$ .

Поправки въ 4 столбцѣ относятся къ интерваллу температуры отъ  $13^\circ$  до  $17^\circ$ . Если, напримѣръ, удѣльный вѣсъ найденъ при  $13^\circ = 0.900$ , то слѣдуетъ для  $15^\circ$  уменьшить его на

$2 \times 0.00057 = 0.001$ . Тогда удѣльный вѣсъ будетъ равняться 0.899, а, содержание амміака повысится на  $\frac{1}{3}$  процента.

Уд. вѣсъ.	Проц. NH <sub>3</sub>	1 л. содерж. NH <sub>3</sub> при 15° гр.	Поправка для ± 1°	Уд. вѣсъ.	Проц. NH <sub>3</sub>	1 л. содерж. NH <sub>3</sub> при 15° гр.	Поправка для ± 1°
1.000	0.00	0.0	0.00018	0.940	15.63	146.9	0.00039
0.998	0.45	4.5	0.00018	0.938	16.22	152.1	0.00040
0.996	0.91	9.1	0.00019	0.936	16.82	157.4	0.00041
0.994	1.37	13.6	0.00019	0.934	17.42	162.7	0.00041
0.992	1.84	18.2	0.00020	0.932	18.03	168.1	0.00042
0.990	2.31	22.9	0.00020	0.930	18.64	173.4	0.00042
0.988	2.80	27.7	0.00021	0.928	19.25	178.6	0.00043
0.986	3.30	32.5	0.00021	0.926	19.87	184.2	0.00044
0.984	3.80	37.4	0.00022	0.924	20.49	189.8	0.00045
0.982	4.30	42.2	0.00022	0.922	21.12	194.7	0.00046
0.980	4.80	47.0	0.00023	0.920	21.75	200.1	0.00047
0.978	5.30	51.8	0.00023	0.918	22.39	205.6	0.00048
0.976	5.80	56.6	0.00024	0.916	23.03	210.9	0.00049
0.974	6.30	61.4	0.00024	0.914	23.68	216.3	0.00050
0.972	6.80	66.1	0.00025	0.912	24.33	221.9	0.00051
0.970	7.31	70.9	0.00025	0.910	24.99	227.4	0.00052
0.968	7.82	75.7	0.00026	0.908	25.65	232.9	0.00053
0.966	8.33	80.5	0.00026	0.906	26.31	238.3	0.00054
0.964	8.84	85.2	0.00027	0.904	26.98	243.9	0.00055
0.962	9.35	89.9	0.00028	0.902	27.65	249.4	0.00056
0.960	9.91	95.1	0.00029	0.900	28.33	255.0	0.00057
0.958	10.47	100.3	0.00030	0.898	29.01	260.5	0.00058
0.956	11.03	105.4	0.00031	0.896	29.69	266.0	0.00059
0.954	11.60	110.7	0.00032	0.894	30.37	271.5	0.00060
0.952	12.17	115.9	0.00033	0.892	31.05	277.0	0.00060
0.950	12.74	121.0	0.00034	0.890	31.75	282.6	0.00061
0.948	13.31	126.2	0.00035	0.888	32.50	288.6	0.00062
0.946	13.88	131.3	0.00036	0.886	33.25	294.6	0.00063
0.944	14.46	136.5	0.00037	0.884	34.10	301.4	0.00064
0.942	15.04	141.7	0.00038	0.882	34.95	308.3	0.00065

**Спиртовой растворъ амміака (Дельтинъ).**

	100° спиртъ.		90° спиртъ.		80° спиртъ.	
	NH <sub>3</sub> въ 1 лит.	Уд. вѣсъ.	NH <sub>3</sub> въ 1 лит.	Уд. вѣсъ.	NH <sub>3</sub> въ 1 лит.	Уд. вѣсъ.
0°	103.5	0.782	173	0.800	206.5	0.808
10°	108.5	0.787	137.5	0.794	167	0.800
20°	75	0.791	102	0.795	119.75	0.821
30°	51.5	0.798	77	0.799	81.75	0.826
t	70° спиртъ.		60° спиртъ.		50° спиртъ.	
	NH <sub>3</sub> въ 1 лит.	Уд. вѣсъ.	NH <sub>3</sub> въ 1 лит.	Уд. вѣсъ.	NH <sub>3</sub> въ 1 лит.	Уд. вѣсъ.
0°	—	—	246	0.830	304.5	0.835
10°	—	—	198.25	0.831	227	0.850
20°	137.5	0.829	152.5	0.842	182.7	0.869
30°	100.3	—	129.5	0.846	152	0.883

**Испытаніе.** Растворъ амміака долженъ быть совершенно безцвѣтенъ и при выпариваніи въ платиновой чашкѣ не давать ни малѣйшаго остатка. Дальше нашатырный спиртъ испытывается: 1) на  $CO_2$ : при нагреваніи съ одинаковымъ объемомъ известковой воды должна образоваться незначительная муть; 2) на  $Cl$ : нашатырный спиртъ, нейтрализованный азотною кислотою, не долженъ давать мути отъ раствора азотнокислаго серебра; 3) на металлы: сѣрнистый водородъ и сѣрнистый аммоній не должны окрашивать раствора амміака, насыщеннаго азотною кислотою; 4) на  $Ca$ : щавелевокислый аммоній не долженъ давать мути; 5) на  $H_2SO_4$ : отсутствіе осадка или мути отъ  $BaCl_2$ , прибавленнаго къ раствору амміака, подкисленнаго слабой уксусной кислотою; 6) на продукты сухой перегонки: жидкость, насыщенная азотною кислотою, должна давать совершенно безцвѣтный остатокъ, улечучивающійся вполне при нагреваніи (*Elsner*).

**Употребленіе.** Нашатырный спиртъ считается однимъ изъ наиболѣе употребительныхъ реактивовъ. Онъ употребляется главнымъ образомъ для насыщенія кислыхъ жидкостей, для осажденія многихъ металлическихъ окисловъ, равно какъ и для отдѣленія этихъ окисловъ другъ отъ друга. Иногда нашатырный спиртъ употребляется какъ растворитель: такъ, напримѣръ, хлористое серебро растворимо въ амміакѣ, но не растворяется въ азотной кислотѣ и т. п.

**Продажный амміакъ.** По *H. V. Strombeck'y* (*Chem. Centralblatt* 1892 г. стр. 733) газообразный амміакъ, продаваемый въ желѣзныхъ цилиндрахъ подъ давленіемъ, содержитъ около 97—99%  $NH_3$ ; очищать его можно, пропуская надъ расплавленнымъ металлическимъ натріемъ. Продажный нашатырный спиртъ продается по удѣльному вѣсу.

## 20. Амміачная мѣдь (Швейцеровъ реактивъ).

**Приготовленіе.** Свѣжеосажденную окись мѣди, еще влажную, растворяютъ въ нашатырномъ спиртѣ. Для лучшаго дѣйствія реактива пропускаютъ въ этотъ растворъ пары амміака. Пригодность реактива (достаточная крѣпость) испытывается раствореніемъ въ немъ ваты.

**Свойства.** Прозрачная жидкость синяго цвѣта съ сильнымъ амміачнымъ запахомъ, легко испаряется, поэтому ее нужно сохранять въ тщательно закупоренныхъ стеклянкахъ. Портитъ стекла, поэтому требуетъ осторожности въ отношеніи объ-ективовъ.

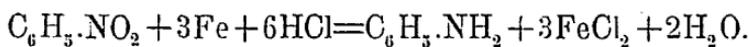
**Употребленіе.** Амміачная мѣдь употребляется въ микроско-

пической техникѣ для наблюдений разбуханія клѣтчатковых оболочекъ клѣтокъ, крахмальныхъ зеренъ, для растворенія клѣтчатки и обнаруженія стѣнокъ и отдѣльныхъ слоевъ иного состава.

## 21. Анилинъ (амидобензолъ, фениламинъ, бензидамъ), $C_6H_5NH_2$ , Мол. в. 92,83.

### Anilinum.

**Приготовленіе.** Въ техникѣ анилинъ добывается въ огромныхъ количествахъ для приготовленія анилиновыхъ красокъ; заводскій способъ (*Бешана*) состоитъ въ возстановленіи нитробензола ( $C_6H_5NO_2$ ) желѣзными стружками и соляной кислотой. Операция производится въ большихъ кубахъ, въ которые вливаютъ нитробензолъ и кислоту и туда-же понемногу присыпаютъ желѣзныхъ стружекъ или опилокъ; по окончаніи возстановленія прибавляютъ ѣдкой извести до сильно щелочной реакціи; затѣмъ анилинъ отдѣляется и тщательно фракціонируется. Возстановленіе нитробензола происходитъ согласно слѣдующему равенству:



Въ лабораторіяхъ, гдѣ приходится готовить сравнительно небольшія количества анилина пользуются другими возстановителями менѣе дешевыми, но болѣе удобными: оловомъ, хлористымъ оловомъ, цинкомъ съ различными кислотами. Опишемъ наиболѣе употребительный и удобный лабораторный способъ: въ колбу (вмѣстимостью около 1 литра) вносятъ 90 гр. гранулированного олова и 50 гр. нитробензола, приливаютъ крѣпкой соляной кислоты малыми порціями, при постоянномъ взбалтываніи; температура смѣси быстро повышается и колбу, во избѣжаніе кипѣнія, слѣдуетъ по временамъ охлаждать погруженіемъ въ холодную воду; цѣлесообразно придѣлать къ колбѣ обратный холодильникъ въ видѣ длинной, широкой трубки; по прилитіи всего количества соляной кислоты (200 гр.) нагреваютъ колбу около  $\frac{1}{2}$  часа на водяной банѣ. Для выдѣленія образовавшагося анилина приливаютъ сначала въ колбу 100 к. с. воды, а затѣмъ понемногу растворъ ѣдкаго натра (150 гр. NaOH въ 200 к. с. воды), опять-таки избѣгая слишкомъ сильнаго разогрѣванія. Все содержимое колбы подвергается перегонкѣ съ водянымъ паромъ, анилинъ перегоняется вмѣстѣ съ водой въ видѣ безцвѣтнаго масла, его отсаливаютъ поваренной солью (въ колбу всыпаютъ на каждые 100 к. с. жидкости около 20 гр. соли и даютъ соли раствориться) и отдѣляютъ отъ воды

помощью дѣлительной воронки; лучше извлечь его эфиромъ, отдѣлить эфирный растворъ анилина, высушить крупными кусками ѣдкаго кали, и отогнать эфиръ на водяной банѣ; остается только слить анилинъ съ ѣдкаго кали и перегнать; выходъ по этому способу 90—100%.

**Свойства.** Безцвѣтная, маслянистая, сильно-преломляющая свѣтъ жидкость, слабо своеобразнаго запаха и жгучаго вкуса; на воздухѣ анилинъ скоро желтѣеть, бурѣеть, а затѣмъ и осмоляется; горитъ коптящимъ пламенемъ, *ядовитъ, не дѣйствуетъ на лакмусъ*; смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ съ виннымъ спиртомъ, эфиромъ и сѣроуглеродомъ, растворяется въ 35 частяхъ воды (такая вода обладаетъ слабо щелочной реакціей). Ввиду того, что анилинъ какъ въ техникѣ, такъ и въ лабораторіяхъ подвергается перегонкѣ съ водянымъ паромъ, приводимъ таблицу *Алексѣева* \*) растворимости анилина въ водѣ и воды въ анилинѣ.

Температура.	100 част. воды растворяють анилина.	Температура.	100 ч. анилина растворяють воды.	
16°	3,1	8°	4,6	Уд. в. анилина 1,270
56°	3,5	25°	4,98	Тем. кипѣнія 183°—184°
82°	5,1	39°	5,43	Тем. плавленія—8.
		68°	6,04	

Анилинъ легко даетъ хорошо кристаллизующіяся соли, напр.  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$  (хлористоводородный анилинъ),  $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$  (сѣрнокислый анилинъ).

Анилинъ слѣдуетъ сохранять въ темныхъ стеклянкахъ.

**Испытаніе.** Для этой цѣли вполне достаточно опредѣленіе уд. вѣса и температуры кипѣнія, такъ какъ обычная примѣсь фабричнаго анилина—толуидинъ ( $C_6H_4CH_3 \cdot NH_2$ , темп. к. 200°) даже въ небольшомъ количествѣ сильно измѣняетъ температуру кипѣнія анилина. Подробности объ анализѣ анилиноваго масла см. *Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, т. 3 и *Reinhardt: Chem. Zeit.* 1893 г., стр. 413 ff. Мы приведемъ только качественныя реакціи, характерныя для анилина:

1) При взбалтываніи 1 гр. анилина съ 40 к. с. воды и приливаніи раствора бѣлизной извести происходитъ *интенсивное темно-фіолетовое окрашиваніе* (реакція *Рунге*). 2) При

\*) *Алексѣевъ: Ber. d.d. ch. G.* 10, стр. 708 (1877).

раствореніи нѣсколькихъ капель анилина въ тройномъ количествѣ сѣрной кислоты и прибавленіи крупинки двухромово-калиевой соли ( $K_2Cr_2O_7$ ) появляется *синее окрашиваніе, исчезающее черезъ нѣкоторое время*. 3) Къ нѣсколькимъ каплямъ анилина приливаютъ столько же капель хлороформа и алкогольнаго раствора ѣдкаго кали (KOH); при нагреваніи получается отвратительнѣйшій запахъ (*образуется изонитрилъ*). Этотъ опытъ даже съ каплями нужно дѣлать подѣ тягой.

**Употребленіе.** Воздѣйствіе на анилинъ очень многихъ окислителей сопровождается характерными окрашиваніями, которыми можно пользоваться въ аналитической практикѣ. Обыкновенно на 1 часть анилина берется 99 частей крѣпкой (не содержащей азота) сѣрной кислоты, и достаточно нѣсколькихъ капель такого раствора, чтобы вызвать окрашиваніе. Съ хлорноватистой кислотой, бромноватой и іодноватой анилинъ даетъ *фіолетовое окрашиваніе*; съ хромовой и марганцовой—*оранжевое, переходящее въ фіолетовое*; съ желѣзосинеродистымъ калиемъ—*слабо оранжевое съ фіолетовымъ оттѣнкомъ*; съ перекисью свинца—*слабо синее* \*). Анилинъ, подобно дифениламину, можетъ служить реактивомъ на нитраты и нитриты \*\*). При помощи анилина можно открывать примѣсъ фурфурола въ спиртѣ: къ 10 к. с. спирта приливаютъ 10 капель анилина и двѣ, три капли соляной кислоты; въ присутствіи фурфурола появляется болѣе или менѣе интенсивное розовое окрашиваніе.

*Изонитроловая реакція Гофмана* позволяетъ при помощи анилина открывать *хлороформъ, хлораль, бромформъ и іодоформъ*. Объ анилинѣ, какъ реактивѣ на эфирныя масла см. Phil и Nickel: Chem. Zeit. 1889 г., стр. 264 и 592.

## 22. Ацетонъ (диметилкетонъ), $CH_3.CO.CH_3$ , Мол. в. 57,87.

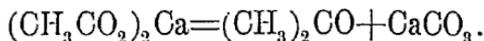
### А с е т о н и м.

**Приготовленіе.** Въ техникѣ готовятъ ацетонъ изъ жидкихъ продуктовъ сухой перегонки дерева, а также сухой перегонкой уксуснокальціевой соли. Для лабораторнаго приготовленія нужно брать для сухой перегонки не слишкомъ большое количество уксуснокальціевой соли (около 60 гр.), предварительно хорошо высушенной; послѣ непродолжительнаго накаливанія начинается гнаться ацетонъ; собирать его слѣдуетъ въ хорошо охлаждаемый

\*) Laar: Ber. d.d. Chem. Gesel. 1882 г., стр. 2086.

\*\*\*) Green und Evershed: Rep. d. Chem. Zeit., 1887 г., стр. 25.

льдомъ пріемникъ. Реакція полученія ацетона протекаетъ довольно правильно по слѣдующему уравненію:



Первоначальная очистка полученнаго такимъ образомъ ацетона должна заключаться въ перегонкѣ его съ содой для нейтрализаціи уксусной кислоты; дальнѣйшая очистка производится перегонкой ацетона съ небольшимъ количествомъ двухромовокалиевой соли и сѣрной кислоты (въ отношеніи 1,5 : 2) для окисленія нѣкоторыхъ побочныхъ продуктовъ, образовавшихся при высокой температурѣ реакціи; затѣмъ ацетонъ сушится хлористымъ кальціемъ ( $\text{CaCl}_2$ ), небольшие куски котораго бросаются въ колбу съ ацетономъ. Черезъ нѣсколько часовъ онъ сливается съ  $\text{CaCl}_2$  и вновь перегоняется до постоянной точки кипѣнія. Если необходимо имѣть возможно болѣе чистый препаратъ, то пользуются способностью ацетона давать съ кислотамъ сѣрнистокислымъ натріемъ ( $\text{NaHSO}_3$ ) или калиемъ ( $\text{KHSO}_3$ ) кристаллическое соединеніе. Приготовленный вышеописаннымъ способомъ ацетонъ тщательно взбалтывается съ крѣпкимъ растворомъ свѣжеприготовленнаго  $\text{NaHSO}_3$  и нагревается очень короткое время на водяной банѣ; довольно быстро образуются кристаллы, ихъ отжимаютъ, перекристаллизовываютъ и подвергаютъ перегонкѣ съ растворомъ соды, которая легко ихъ разлагаетъ. Такимъ путемъ получается очень чистый ацетонъ, который только нужно высушить и вновь перегнать.

**Свойства.** Безцвѣтная, легко подвижная жидкость *нейтральной реакціи*, своеобразнаго пріятнаго эфирнаго запаха, жгучая на вкусъ, горитъ свѣтящимся пламенемъ. Растворяется въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ и водѣ; изъ послѣдней можетъ быть выдѣлена поташемъ; отличный растворитель для многихъ органическихъ соединеній (смоль, жировъ и др.). Темп. кип.  $56,3^\circ$ ; уд. в. 0,800.

**Испытаніе.** 1) Опредѣленіе температуры кипѣнія и удѣльнаго вѣса; 2) 30 гр. ацетона при выпариваніи на водяной банѣ не должны давать остатка; 3) 1% растворъ хамелеона при взбалтываніи съ ацетономъ не долженъ обезцвѣчиваться по крайней мѣрѣ въ теченіе нѣсколькихъ минутъ; 4) синяя лакмусовая бумажка не должна краснѣть; 5) при слабомъ нагреваніи съ амміачнымъ растворомъ азотнокислаго серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) не должно происходить выдѣленія металлическаго серебра; 6) *Schweitzer* и *Lungwitz* (Chem. Zeit., 1895 г., стр. 1384) совѣтуютъ для обнаруживанія воды прилить къ 50 гр. испытываемаго ацетона 50 к. с. петролейнаго эира съ темп. кипѣнія  $40^\circ - 60^\circ$ ; если въ ацетонѣ была растворенная вода, то образуются 2 слоя.

Нужно замѣтить, что если къ 50 к. с. химически-чистаго ацетона прилить 2 к. с. воды, то при вышеприведенной обработкѣ нижній (водный) слой будетъ не въ 2, а въ 5—7 к. с. Химически-чистый ацетонъ при смѣшеніи съ петролейнымъ эфиромъ измѣненія не претерпѣваетъ.

**Количественное опредѣленіе.** Ацетонъ при обработкѣ щелочнымъ растворомъ іода цѣликомъ превращается въ *іодоформа*. По количеству образовавшагося іодоформа судятъ о количествѣ ацетона, причемъ одна молекула ацетона (58) даетъ одну молекулу іодоформа  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$  (394)\*); см. метиловый алкоголь, гдѣ мы приводимъ методъ количественнаго опредѣленія содержащагося въ немъ ацетона. Напомнимъ здѣсь, что этиловый алкоголь, альдегидъ и др. даютъ іодоформъ при тѣхъ же условіяхъ, что и ацетонъ.

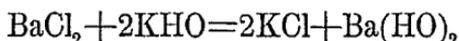
**Употребленіе.** Ацетонъ имѣетъ громадное примѣненіе въ лабораторіяхъ и техникѣ въ качествѣ растворителя; изъ него очень удобно выкристаллизовываются многія органическія соединенія. Ацетона много идетъ для производства *хлороформа*, *іодоформа*, *сульфонала*, при денатурированіи виннаго спирта, въ производствѣ бездымнаго пороха, гдѣ отъ него требуется большая чистота. Ацетонъ слѣдуетъ хранить въ холодномъ мѣстѣ, въ хорошо закрытыхъ стеклянкахъ.

**Продажный ацетонъ.** Можно получить химически-чистый препаратъ; даже обыкновенные продажные сорта довольно хороши. *Guttman* (*Dingler's Polyt. Journ.*, 1894 г., стр. 96—111) нашелъ, что эти послѣдніе имѣютъ уд. в. 0,7965, что содержаніе кислотъ въ нихъ не превышаетъ 0,00225 и что они въ теченіе нѣсколькихъ минутъ выдерживаютъ пробу съ хамелеономъ (см. выше испытаніе ацетона). 98% препараты по *Guttman*'у перегоняются въ предѣлахъ 56,2—56,4°.

### 23. Баритовая вода (ѣдкій баритъ, гидратъ окиси барія), $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 314,46.

#### *Barium hydricum.*

**Приготовленіе.** Ѣдкій баритъ получается кипяченіемъ концентрированнаго раствора хлористаго барія съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали:



или прокаливаніемъ азотнокислаго барія (8 ч.) съ желѣзными

\* *Le Nobel*, *Peuzoldt* (*Z. f. analyt. Ch.* 24, стр. 147); *v. Saksch* (*Ber.* 18 с., стр. 195); *Chautard* (*Bull.* 45, стр. 83); *Claisen* (*Ann.* 223, стр. 143); *Strache* (*Z. f. analyt. Ch.* 1892 г., стр. 573).

опилками (3 ч.). Получающийся въ послѣднемъ случаѣ сплавъ выщелачивается водой, растворъ процѣживается, упаривается и подвергается кристаллизаціи \*). *Hager* \*\*) рекомендуетъ готовить ѣдкій баритъ прокаливаніемъ углекислаго барія (приготов. послѣдняго см. дальше) съ углемъ ( $\frac{1}{10}$  ч.). Температура должна быть доведена до краснаго каленія. *Фрезениусъ* \*\*\*) описываетъ слѣдующій способъ получения  $\text{Ba}(\text{HO})_2$ : готовятъ тѣсную смѣсь изъ 100 ч. мелкоистолченного витерита, 10 ч. угольнаго порошка и 5 ч. канифоли, кладутъ ее въ глиняный горшокъ, накрываютъ этотъ послѣдній, замазываютъ щели между крышкой и краями горшка глиною и накачиваютъ въ печи. Сплавленную массу измельчаютъ и кипятятъ нѣсколько разъ съ водой. Полученную жидкость процѣживаютъ въ колбу, которая тщательно закупоривается и ставится въ холодное мѣсто. Черезъ нѣкоторое время въ колбѣ выдѣляются кристаллы ѣдкаго барита [ $\text{Ba}(\text{HO})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ]. Послѣдніе высушиваются между пропускною бумагой и сохраняются въ плотно закрытыхъ сосудахъ.  $\text{Ba}(\text{HO})_2$  получается также кипяченіемъ раствора *сѣрнистаго барія съ окисью мѣди*:  $\text{BaS} + \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{HO})_2 + \text{CuS}$ .

**Свойства.** Ѣдкій баритъ кристаллизуется въ призмахъ или табличкахъ. Онъ растворимъ въ водѣ; этотъ растворъ называется *баритовою водою*, имѣетъ *щелочную реакцію*, на воздухѣ мутнѣетъ отъ поглощенія углекислоты, причемъ осаждается  $\text{BaCO}_3$ . Растворы ѣдкаго кали и натра осаждаютъ  $\text{Ba}(\text{HO})_2$  изъ растворовъ баріевыхъ солей:  $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaHO} = \text{Ba}(\text{HO})_2 + 2\text{NaCl}$ .

**Испытаніе.** Баритовая вода насыщается чистою сѣрною кислотой и полученный осадокъ  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывается; фильтратъ не долженъ мутиться отъ прибавленія виннаго спирта и не давать огнепостояннаго остатка при выпариваніи въ платиновомъ тиглѣ (подробности см. испытаніе хлористаго барія).

**Употребленіе.** Въ виду того, что баритовая вода обладаетъ сильными щелочными свойствами, она и употребляется въ лабораторіяхъ вмѣсто настоящихъ щелочей. Преимущество ея заключается въ томъ, что она можетъ быть всегда вполне удалена изъ раствора сѣрною кислотой или углекислымъ газомъ (изъ щелочныхъ растворовъ). Баритовая вода служитъ также для опредѣленія количества ѣдкихъ щелочей въ присутствіи углекислыхъ (см. испытаніе соды).

О сохраненіи баритовой воды см. *Щербаковъ*: «*Качественный и количественный анализъ водъ*». 1877 г., стр. 149.

\*) См. *Elsner*: Grundriss der pharmaceutischen Chemie. 1883 г., стр. 134.

\*\*) *Hager*: Handbuch der pharmaceutischen Praxis. 1876 г., томъ I, стр. 564.

\*\*\*) *Fresenius*: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 1870 г., стр. 65.

**Продажный ѣдкій баритъ.** Имѣется очень чистый препаратъ *Barium hydricum crystallisatum purissimum*. Для техническихъ цѣлей ѣдкій баритъ идетъ или въ видѣ кристалловъ или въ сплавленномъ видѣ. Послѣдній обыкновенно содержитъ много примѣсей (см. *Hintz* и *Weber*: Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1891 г., стр. 29).

## 24. Бензинъ (петролейный эфиръ).

### Benzinum petrolei.

**Приготовление.** Бензинъ представляетъ собой погонъ нефти съ температурой кипѣнія между  $40^{\circ}$ — $75^{\circ}$ . Въ лабораторіяхъ, разумѣется, пользуются продажнымъ бензиномъ, очистить который для специальныхъ цѣлей рекомендуется слѣдующимъ образомъ: промываютъ бензинъ водой, подкисленной сѣрной кислотой, затѣмъ чистой водой, сушатъ хлористымъ кальціемъ, и перегоняютъ. Для раздѣленія алкалоидовъ принято употреблять фракцію бензина, съ температурой кипѣнія около  $50^{\circ}$ . Очищенный такимъ путемъ бензинъ испаряется безъ всякаго запаха (*Otto*: Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, 1884, стр. 110).

**Свойства.** Безцвѣтная, не флуоресцирующая жидкость, уд. вѣса 0,68—0,70. Въ абсолютномъ алкоголѣ растворяется во всѣхъ отношеніяхъ. *Легко воспламеняется.*

**Испытаніе.** Запахъ бензина долженъ быть слабымъ, довольно пріятнымъ и не напоминать дегтя; желтый цвѣтъ бензина указываетъ на плохую его очистку. При испареніи нѣкотораго количества бензина на водяной банѣ онъ не долженъ давать никакого остатка; при испареніи на бумагѣ не должно оставаться жирныхъ пятенъ. Въ бензинѣ иногда встрѣчается болѣе или менѣе значительная примѣсь бензола, обнаружить который можно слѣд. образомъ: берутъ маленькій кусочекъ чистаго асфальта, тщательно промытаго бензиномъ, кладутъ его на фильтръ и обливаютъ испытуемымъ бензиномъ; если бензинъ проходитъ черезъ фильтръ безцвѣтнымъ, то слѣдуетъ признать, что въ немъ бензола нѣтъ; черный фильтратъ указываетъ на примѣсь бензола, который растворяетъ асфальтъ. Этимъ способомъ можно обнаружить примѣсь бензола въ  $5\%$ .

**Употребленіе.** Бензинъ отличный растворитель и примѣняется какъ таковой въ лабораторіи и въ общежитіи; служить также для отдѣленія алкалоидовъ.

**Продажный бензинъ.** Существуетъ очень много сортовъ съ различными температурами кипѣнія; нѣкоторые сорта кипятъ въ чрезвычайно большихъ предѣлахъ, напр., отъ  $32^{\circ}$ — $110^{\circ}$ . (Подробн. см. *Hager*: Handbuch d. Pharm. Praxis).

25. Бензолъ,  $C_6H_6$ , Мол. в. 77,82.

## Benzolum.

**Приготовление.** Въ технику бензолъ добывается дробной перегонкой и вымораживаніемъ изъ того погона каменноугольнаго дегтя, который кипитъ между  $80^{\circ}$ — $85^{\circ}$ . Въ очень чистомъ состояніи его можно получить перегонкой смѣси бензойной кислоты ( $C_6H_5COOH$ ) и извести. Для лабораторнаго приготовления самыя выгодныя пропорціи: на 50 гр. чистой бензойной кислоты—100 гр. негашеной извести. Весь аппаратъ (колба, холодильникъ, приемникъ) должны быть хорошо высушены. Полученный бензолъ сушится хлористымъ кальціемъ и затѣмъ перегоняется. Бензолъ очень хорошо можно очистить кристаллизаціей, погрузивъ сосудъ съ бензоломъ въ какуюнибудь охладительную смѣсь.

**Свойства.** Безцвѣтная, прозрачная, сильно преломляющая свѣтъ жидкость съ характернымъ ароматическимъ запахомъ, уд. вѣса 0,899 (при  $0^{\circ}C.$ ) и 0,885 (при  $15^{\circ}$ ), кипитъ при  $80,5^{\circ}$  и застываетъ на холоду (при  $0^{\circ}$ ), образуя ромбическія призмы съ температурой плавленія  $+6^{\circ}$ . Въ водѣ бензолъ не растворяется, но легко растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ. Самъ служитъ отличнымъ растворителемъ для очень многихъ веществъ: смоль, жировъ, маслъ, асфальта, алкалоидовъ, сѣры, фосфора и іода. На воздухѣ бензолъ горитъ сильно коптящимъ пламенемъ и даетъ *легко воспламеняющіеся пары*. Сильно летучъ. Относительно его химическихъ свойствъ замѣтимъ только, что онъ очень трудно поддается дѣйствию окислителей и восстановителей, но зато очень легко нитруется (т. е. водородъ замѣщается «нитро» группой  $NO_2$ ) и даетъ нитробензолъ ( $C_6H_5NO_2$ ), исходное соединеніе для полученія анилиновыхъ красокъ.

**Испытаніе.** Температура и уд. вѣсъ—главные указатели на чистоту препарата; тиофенъ ( $C_4H_4S$ )—обыкновенная и долгое время не замѣченная примѣсь технического бензола—легко обнаруживается при взбалтываніи бензола съ растворомъ изатина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ (индофениновая реакція); даже при слѣдахъ тиофена происходитъ *интенсивное голубое окрашиваніе*. Этимъ путемъ можно очистить бензолъ отъ тиофена. Одна крѣпкая сѣрная кислота съ бензоломъ, содержащимъ тиофенъ даетъ *желтую окраску*. Фальсифицируется бензолъ обыкновенно петролейнымъ эфиромъ (бензиномъ), который легко обнаруживается при взбалтываніи испытуемаго препарата съ двойнымъ количествомъ спирта—*не должно происходить помутненія*. Реакція нитрованія также очень надежный способъ для указанія на примѣсь петролейнаго эфира. Произ-

водится она слѣд. образомъ: 1 ч. испытуемаго бензола осторожно приливаютъ къ 3 ч. сѣрно-азотной смѣси (2 ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 ч.  $\text{HNO}_3$ ), затѣмъ нѣкоторое время нагреваютъ градусовъ до  $70^\circ$ — $80^\circ$ ; когда смѣсь охладится ее выливаютъ въ цилиндръ съ ледяной водой; бензолъ, перешедшій въ нитробензолъ, упадетъ на дно, а петролейный эфиръ, не измѣняющійся отъ такой обработки всплыветъ. Сѣроуглеродъ ( $\text{CS}_2$ ), отъ котораго нѣкоторые сорта бензола бываютъ плохо очищены, легко можетъ быть даже количественно опредѣленъ способомъ *Либерманна* и *Сейевецца*. Къ 10 к. с. бензола приливаютъ 4—5 капель фенилгидразина; при частомъ встряхиваніи пробирки черезъ нѣкоторое время появляется замѣтный осадокъ, даже при очень незначительной примѣси сѣроуглерода. Хорошо оставить пробирку стоять часъ или два.

Количественное опредѣленіе содержанія бензола въ изслѣдуемомъ препаратѣ производится фракціонированной перегонкой.

**Употребленіе.** Кромѣ указаннаго нами примѣненія бензола въ производствѣ анилиновыхъ пигментовъ, бензолъ служитъ также для карбурированія свѣтильнаго газа, т. е. для сообщенія послѣднему большей яркости. Въ анализѣ бензолъ примѣняется на ряду съ петролейнымъ эфиромъ и амиловымъ алкоголемъ для отдѣленія алкалоидовъ; для этой цѣли бензолъ долженъ быть возможно чище и ни въ коемъ случаѣ не содержать основаній, для удаленія которыхъ бензолъ промывается нѣсколько разъ водой, слегка подкисленной сѣрною кислотой, затѣмъ сушится и перегоняется. Бензолъ употребляется также какъ растворитель.

**Продажный бензолъ.** Очень чистые препараты: *Benzolum purissimum* и *Benzolum ex acido benzoico*. Примѣси технического бензола—толуоль, ксилолъ и выше кипящіе ароматическіе углеводороды, а также сѣроуглеродъ, ціанистый метиль и углеводороды жирнаго ряда. Различаютъ обыкновенно четыре сорта бензола: 30%, 60%, 90% и кристаллизующійся, кристаллическій (*химически-чистый*) т. н. *кристаллбензолъ* (*Krystallbenzol*). Подробности объ опредѣленіи достоинства бензола см. *Schultz: Chemie des Steinkohlentheers* и *Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*.

**26. Бертолетова соль (хлорноватокислый калий),  $\text{KClO}_3$ , Мол. в. 122,28.**

**Kalium chloricum.**

**Приготовленіе.** Прежде готовили \*) эту соль пропусканіемъ

\*) Wagner: Handbuch der chemischen Technologie.

хлора въ концентрированный растворъ поташа. При этой операціи вся углекислота изъ поташа улетучивается, въ растворѣ содержится хлорноватокислый калий ( $KClO_3$ ) и хлористый калий ( $KCl$ ). При выпариваніи такого раствора выдѣляется сначала  $KClO_3$ . Полученные такимъ образомъ кристаллы бертоллетовой соли промываются холодною водою и очищаются вторичною кристаллизаціей. 100 кило поташа даютъ 9—10 кило бертоллетовой соли. Въ настоящее время хлорноватокислый калий готовится по способу *Graham'a*, улучшенному *Liebig'омъ*, по которому известковое молоко, нагрѣтое до  $50-60^\circ C.$ , насыщается хлоромъ до тѣхъ поръ, пока оно получитъ розово-красный цвѣтъ. Полученная жидкость, содержащая хлорноватокислую известь [ $Ca(ClO_3)_2$ ] и хлористый кальцій ( $CaCl_2$ ), упаривается до  $25-30^\circ B.$  и къ ней прибавляютъ горячій растворъ хлористаго калия, выпариваютъ еще немножко до появленія пленки и затѣмъ подвергаютъ кристаллизаціи. На 3 ч. извести берутъ обыкновенно 1 ч. хлористаго калия. Полученные кристаллы бертоллетовой соли промываются небольшимъ количествомъ холодной воды, затѣмъ высушиваются, снова растворяются въ горячей водѣ и подвергаются вторичной кристаллизаціи. Въ маломъ видѣ въ лабораторіяхъ, хлорноватокалиевую соль лучше всего готовить съ помощью крѣпкаго теплаго раствора бѣлильной извести, пропускаая въ него хлоръ и потомъ прибавляя хлористаго калия.

**Свойства.** Бертоллетова соль хорошо кристаллизуется въ большихъ безцвѣтныхъ пластинкахъ. Кристаллы этой соли на воздухѣ не измѣняются, лишены запаха, имѣютъ соленовато-прохлаждающій вкусъ и растворяются въ водѣ.

100 ч. воды растворяютъ (*Gay-Lussac, Girardin, V. Meyer*).

°.	% $KClO_3$ .	°.	% $KClO_3$ .	°.	% $KClO_3$ .
0°	3,33	35,02	12,05	65	29,10
13,32	5,60	40	14,40	74,89	35,40
15,37	6,03	47	18, 3	99	55,54
24,43	8,44	49,08	18,96	104,78	60,24
28	9,50				

*Реакція водныхъ растворовъ. нейтральная. Въ спиртъ она мало растворима. При нагрѣваніи она плавится и разлагается*

на *хлористый калий* и *кислородъ*. Гораздо легче разложение бертоллеговой соли происходит въ томъ случаѣ, если ее предварительно смѣшать съ небольшимъ количествомъ *перекиси марганца*. Смѣсь хлорноватокалиевой соли и сѣры ( $\frac{1}{3}$  по вѣсу) производитъ взрывъ при ударѣ молоткомъ. Смѣсь 2 ч. бертоллеговой соли съ 1 ч. сахара и 1 ч. желтой соли дѣйствуетъ какъ порохъ. Соляная кислота и концентрированная сѣрная кислота разлагаютъ ее. Разложение это сопровождается выдѣленіемъ паровъ хлорноватой окиси ( $\text{ClO}_2$ ), отличающейся сильно взрывчатыми свойствами. Смѣсь бертоллеговой соли съ сахаромъ и нѣкоторыми другими органическими веществами отъ капли сѣрной кислоты воспламеняется и зажигаетъ всю массу, сгорающую яркимъ пламенемъ.

**Испытаніе.** Готовятъ водный растворъ бертоллеговой соли (1:20) и испытываютъ его: 1) на металлы: *сѣрнистымъ водородомъ*; 2) на известковыя соединенія: *щавелевокислымъ аммоніемъ*; 3) на хлористыя соли: *растворомъ азотнокислаго серебра, отъ котораго должна получиться едва замѣтная муть, но не осадокъ*. При прокаливаніи этой соли въ накрытомъ тиглѣ долженъ получиться бѣлый остатокъ (розовая окраска послѣдняго укажетъ на присутствіе марганцовыхъ соединеній, которыя могли попасть изъ перекиси марганца, употреблявшейся для добыванія хлора) растворъ котораго долженъ имѣть *среднюю реакцію (отсутствіе поташа)*.

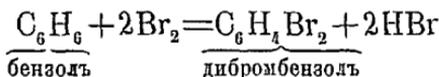
**Употребленіе.** Бертоллеговая соль часто примѣняется какъ сильный окислитель: при анализѣ пищевыхъ продуктовъ для разрушенія органическихъ соединеній, при элементарномъ органическомъ анализѣ для опредѣленія углерода и сѣры и пр.

**Продажная бертоллеговая соль** представляетъ очень чистый препаратъ. При изслѣдованіи ядовитыхъ веществъ нужно обращать вниманіе не содержитъ ли бертоллеговая соль свинца (*Hilger*) и мышьяка (*Otto: Ausmittelung der Gifte, 1884*).

## 27. Бромистоводородная кислота, $\text{HBr}$ , Мол. в. 80, 75.

### Acidum hydrobromicum.

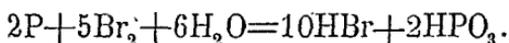
**Приготовленіе.** При дѣйствіи брома на углеводороды, водородъ послѣднихъ легко замѣщается бромомъ, причемъ выдѣляется бромистоводородный газъ; реакція идетъ по слѣдующему уравненію:



особенно легко въ присутствіи бромистаго желѣза. Бромисто-

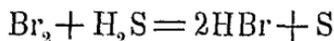
водородный газъ легко поглощается водой и въ водномъ растворѣ носить названіе *бромистоводородной кислоты*. На практикѣ для полученія НВг лучше всего поступать слѣдующимъ образомъ: въ колбу помѣщаютъ 100 гр. сухого бензола и нѣсколько граммовъ высушеннаго бромистаго желѣза (за неимѣніемъ послѣдняго можно пользоваться желѣзнымъ или алюминіевымъ порошкомъ), колба затыкается пробкой съ двумя отверстиями: черезъ одно проходитъ газоотводная трубка, черезъ другое воронка съ краномъ; изъ послѣдней понемногу приливается бромъ (135 к. с.); происходитъ довольно энергичная реакція, и колбу, по крайней мѣрѣ, въ началѣ опыта приходится охлаждать, во избѣжаніе кипѣнія бензола и брома. Бромистоводородный газъ выдѣляется очень равномерно и для очищенія отъ паровъ бензола и брома онъ пропускается черезъ U-образную трубку, одно колѣно которой наполнено бромнымъ желѣзомъ, поглощающимъ бензолъ, другое антраценомъ, поглощающимъ бромъ. Для полученія воднаго раствора (*бромистоводородной кислоты*), выдѣляющійся газъ (НВг) проводится въ колбу, сильно охлаждаемую смѣсью соли и снѣга; въ колбу время отъ времени подливаютъ воды; эта предосторожность принимается во избѣжаніе перебрасыванія воды въ приборъ, которое неизбѣжно наступило бы, погрузивъ отводную трубку прямо въ воду.

*Густавсонъ* (см. его докторскую диссертацию) предлагаетъ слѣд. способъ для приготовленія сухого бромистоводороднаго газа: изъ воронки съ краномъ понемногу приливаютъ бромъ на продажный антрацень; реакція идетъ безъ нагрѣванія; выдѣляющійся газъ пропускается черезъ трубку съ чистымъ антраценомъ (для поглощенія паровъ брома) черезъ трубку, наполненную смѣсью фосфорнаго ангидрида и азбеста (для высушиванія). Въ большомъ употребленіи также слѣдующій способъ приготовленія бромистоводородной кислоты: къ смѣси изъ 1 ч. краснаго фосфора и 2 ч. воды приливаютъ изъ дѣлительной воронки 10 ч. брома; сначала образуется *бромистый фосфоръ*, который разлагается водой съ выдѣленіемъ бромистаго водорода:



Для очищенія бромистоводороднаго газа его пропускаютъ черезъ U-образную трубку, наполненную желтымъ фосфоромъ и стекломъ, смоченнымъ предварительно водой; газъ поглощается водой также, какъ и при первомъ способѣ. Слабый водный растворъ бромистоводородной кислоты можно очень легко приготовить, пропуская сероводородъ (H<sub>2</sub>S) въ бромъ, разбавлен-

ный 10 объемами воды; сѣроводородъ должно пропускать до обезцвѣчиванія жидкости; послѣдняя подъ конецъ нагрѣвается до кипѣнія и затѣмъ фильтруется отъ выдѣлившейся сѣры:



По *Hager*'у HBr получается такъ: Въ колбу помѣщаютъ 100 ч. кристаллическаго сѣрноватистокислаго натрія, 50 ч. брома и 17 ч. воды; развивающійся при этомъ газъ проводятъ въ 140 ч. дистиллированной воды. Нагрѣваніе ускоряетъ образованіе газа.

**Свойства.** Чистый бромистый водородъ представляетъ безцвѣтный газъ, кислаго вкуса, по запаху похожій на соляную кислоту, распространяющій на воздухѣ бѣлый дымъ, вслѣдствіе образованія паровъ водной кислоты. Темп. плавленія 73°. Вода, какъ мы уже говорили, жадно поглощаетъ бромистоводородный газъ, причемъ выдѣляется очень большое количество тепла. Насыщенная на холоду бромистоводородная кислота содержитъ 82,02% HBr и имѣетъ уд. вѣсъ 1,78; растворъ этотъ соотвѣтствуетъ формулѣ HBr + H<sub>2</sub>O; при нагрѣваніи такая кислота отдаетъ нѣкоторую часть раствореннаго бромистоводороднаго газа и перегоняется при 126°; уд. вѣсъ перегона 1,486; содержаніе HBr около 46,83%. Если перегонять болѣе слабую кислоту, то происходитъ обратное явленіе: кислота теряетъ воду и принимаетъ вышеуказанную концентрацію. Приводимъ таблицу *Wright*'а удѣльн. вѣса и процентнаго содержанія HBr при 15°.

Удѣл. в.	Проц. HBr	Удѣл. в.	Проц. HBr	Удѣл. в.	Проц. HBr
1,088	5	1,204	25	1,445	45
1,077	10	1,252	30	1,515	50
1,117	15	1,305	35		
1,159	20	1,365	40		

**Испытаніе.** При испареніи чистая бромистоводородная кислота не должна давать никакого остатка. Для испытанія 1) на *сѣрную кислоту*: разбавляютъ 5 гр. испытуемой кислоты 50-ю к. с. воды и приливаютъ хлористаго барія; 2) на *мыльнякъ и другіе металлы* см. испытаніе соляной кислоты; 3) на *соляную кислоту*: къ 4 к. с. воды приливаютъ двѣ капли испытуемой кислоты и осаждаютъ растворомъ азотнокислаго серебра;

затѣмъ, послѣ взбалтыванія, прибавляютъ около 6 к. с. раствора продажнаго углекислаго аммонія  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , кипятятъ нѣсколько минутъ и фильтруютъ; фильтратъ, по прибавленіи азотной кислоты, не долженъ быть мутнымъ (см. испытаніе брома на хлоръ); 4) на *йодистоводородную кислоту и йодъ*: къ 5 каплямъ испытуемой кислоты приливаютъ 5 к. с. воды, 5 к. с. ѣдкаго аммонія (уд. в. 0,960) и каплю азотнокислаго серебра ( $\text{AgNO}_3$ ). Послѣ взбалтыванія жидкость должна быть прозрачною (небольшая муть допустима).

**Употребленіе.** Бромистоводородная кислота даже при слабой концентраціи растворяетъ всѣ сѣрнистые металлы; ртуть, мѣдь, свинецъ растворяются въ ней при энергичномъ выдѣленіи водорода. Примѣняется при опредѣленіи сѣры (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1883 г., стр. 79). Къ органическимъ соединеніямъ относится также, какъ и соляная кислота. Хранить бромистоводородную кислоту должно въ хорошо закрытой темной стеклянкѣ въ холодномъ мѣстѣ.

**Продажная бромистоводородная кислота.** Имѣется масса сортовъ съ различнымъ удѣльнымъ вѣсомъ; самая крѣпкая обыкновенно уд. в. 1,49.

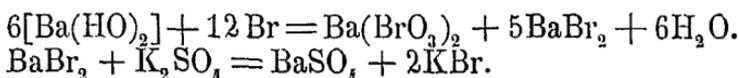
## 28. Бромистый калий, $\text{KBr}$ , Мол. в. 118,79.

### *Kalium bromatum.*

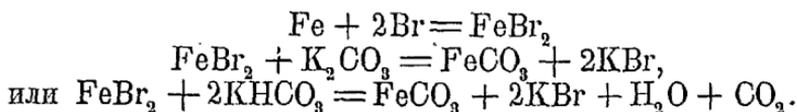
**Приготовленіе\*).** Къ раствору ѣдкаго кали, уд. вѣса 1,33, прибавляютъ столько брома, чтобы жидкость получила желтоватый цвѣтъ. Полученный растворъ, содержащій бромистый калий ( $\text{KBr}$ ) и бромноватокалиевую соль ( $\text{KBrO}_3$ ), упаривается до-суха и къ сухому остатку прибавляютъ угольнаго порошка ( $\frac{1}{8}$  ч.); смѣсь прокаливаетъ въ накрытомъ тиглѣ, причемъ вся соль  $\text{KBrO}_3$  переходитъ въ  $\text{KBr}$ . Прокаленная масса, по охлажденіи, выщелачивается водой, растворъ процѣживается, упаривается и подвергается кристаллизаціи. Бромистый калий готовится также слѣдующимъ образомъ\*\*): къ баритовой водѣ приливаютъ по каплямъ брома до тѣхъ поръ, пока цвѣтъ его не будетъ исчезать. Смѣсь упаривается, прокаливается равномерно съ углемъ и затѣмъ выщелачивается водой. Растворъ, содержащій *бромистый барій* ( $\text{BaBr}_2$ ), обрабатывается сѣрнокалиевою солью ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ); при этомъ осаждается сѣрнокислый барій, который отфильтровывается, а фильтратъ упаривается и выкристаллизовывается. Происходящія здѣсь реакціи могутъ быть выражены слѣдующими формулами:

\*) См. *Bernhard Fischer: Lehrbuch der Chemie für Pharmaceuten*. 1885 г., стр. 64.

\*\*) *Elsner: Grundriss der pharmaceutischen Chemie*. 1883 г., стр. 84.



Или же KBr получается\*) разложением горячаго раствора бромистаго желѣза ( $\text{FeBr}_2$ ) (1 ч. металлическаго желѣза распредѣляется въ 20 ч. воды и туда постепенно прибавляютъ 2 ч. брома) избыткомъ кислаго или средняго углекислаго калия, фильтрованіемъ и кристаллизаціей:



**Свойства.** Бромистый калий кристаллизуется въ видѣ бѣлыхъ, блестящихъ, не измѣняющихся на воздухѣ кубовъ, уд. вѣса 2,7. Бромистый калий легко растворимъ въ водѣ (при 0°—1,80 ч.) и въ винномъ спиртѣ (1 ч. соли раств. при 17° въ 200 ч. спирта уд. вѣса 0,830). *Водные растворы безвѣстны, имѣютъ среднюю реакцію* и соленоватый вкусъ. *Хлорная вода, прибавленная не въ избытокъ, вытѣсняетъ изъ растворовъ бромъ, улетучивающійся въ видѣ бурыхъ паровъ.* Растворъ серебра осаждаетъ бромистое серебро ( $\text{AgBr}$ ), трудно растворимое въ аммиакѣ. Насыщенный растворъ KBr даетъ съ насыщеннымъ растворомъ сулемы бѣлый осадокъ (отличіе отъ іодистаго калия). Растворъ хамелеона не обезцвѣчивается бромистымъ калиемъ. Крѣпкія минеральныя кислоты выдѣляютъ Br. Приливая бромистаго калия къ охлажденной смѣси, приготовленной изъ 1 ч. крѣпкаго раствора мѣднаго купороса и 10 ч. концентрированной сѣрной кислоты, въ мѣстѣ соприкосновенія обѣихъ жидкостей образуется черный кругъ бромистой мѣди ( $\text{CuBr}_2$ ).

Приводимъ удѣльный вѣсъ растворовъ, бромистаго калия и содержанія въ нихъ KBr при 19,5.

Удѣл. вѣсъ.	Содерж. KBr.	Удѣл. вѣсъ.	Содерж. KBr.
1.037	5	1.256	30
1.070	10	1.309	35
1.116	15	1.366	40
1.159	20	1.430	45
1.207	25	1.500	50

\*) *Elsner*: тамъ же и «Курсъ фармаціи» В. А. Тихомирова, 1881—82, стр. 360.

**Испытаніе.** 1) на  $KBrO_3$ : бромистый калий не долженъ окрашиваться въ *желтокрасный цвѣтъ* по прибавленіи разведенной сѣрной кислоты; 2) на  $KJ$ : отсутствіе послѣдняго узнается приливаніемъ къ испытуемому раствору дымящейся азотной кислоты и хлороформа—*не должно получиться фіолетоворозоваго окрашиванія*; 3) на  $K_2SO_4$ : хлористый барій не долженъ давать осадка; 4) на  $K_2CO_3$ : кристалликъ бромистаго калия, положенный на влажную, красную лакмусовую бумажку, *не долженъ давать сянга пятна*; 5) на  $KNO_3$ : растворъ (1:20) въ слабой сѣрной кислотѣ *не долженъ при нагреваніи выдѣлять бромъ*; 6) на *натрій*: испытуемая соль при внесеніи на платиновой проволоку въ пламя газовой горѣлки *не должна давать желтаго окрашиванія* (даже вначалѣ), *а сразу фіолетовое*; 7) на *хлористыя соединенія* см. испытаніе  $HBr$ .

**Количественное опредѣленіе** содержанія бромистаго калия въ препаратѣ производится объемнымъ путемъ титрованіемъ  $\frac{1}{10}$ -нормальнымъ растворомъ серебра (17 гр. азотнокислаго серебра ( $AgNO_3$ )) въ литрѣ воды; цѣль его выяснить количество *хлористаго калия* ( $KCl$ ), всегда содержащагося въ продажномъ бромистомъ калиѣ. Поступаютъ слѣдующимъ образомъ: берутъ 10 к. с. воднаго раствора высушеннаго при  $100^\circ$  бромистаго калия (3 гр.  $KBr$  въ 100 к. с. воды) и прибавляютъ нѣсколько капель раствора хромовокислаго калия ( $K_2CrO_4$ ), затѣмъ титруютъ  $\frac{1}{10}$ -нормальнымъ растворомъ  $AgNO_3$ ; послѣдняго должно войти въ реакцію, до полученія *неисчезающаго краснаго окрашиванія*, не болѣе 25,4 к. с. Чѣмъ больше была примѣсь хлористаго калия, тѣмъ больше потребуется раствора серебра. Химически-чистый бромистый калий, при вышеприведенномъ изслѣдованіи, требуетъ 25,21 к. с. раствора серебра. Бромистый калий съ содержаніемъ 1% хлористаго калия требуетъ 25,36 к. с. раствора серебра, а съ 6%—26,11 к. с. \*).

**Употребленіе.** При количественномъ опредѣленіи фенола и въ медицинѣ.

**Продажный  $KBr$**  обыкновенно содержитъ нѣсколько процентовъ хлористаго калия; нерѣдко очень влаженъ; американскій бромистый калий хуже остальныхъ.

\*) Выдѣленіе брома изъ неорганическихъ солей достигается перегонкой ихъ съ сѣрной кислотой и перекисью марганца; выдѣляющійся бромъ проводится въ колбу, содержащую избытокъ амміака; получается *бромистый аммоній и амміакъ*, который нейтрализуется азотной кислотой; полученный такимъ образомъ растворъ бромистаго аммонія титруется  $\frac{1}{10}$ -нормальнымъ растворомъ азотнокислаго серебра.

## 29. Бромистый натрій, NaBr, Мол. в. 102,75.

## Natrium bromatum.

**Приготовление.** NaBr получается, подобно бромистому калию, изъ брома и ѣдкаго натра.

**Свойства.** При обыкновенной температурѣ кристаллизуется съ 2 ч.  $H_2O$  въ видѣ бѣлыхъ, моноклиническихъ столбиковъ; при температурѣ выше  $30^{\circ}C$ .—въ безводныхъ кубахъ. *Растворимъ въ воду и спиртъ.* При взбалтываніи воднаго раствора бромистаго натрія съ хлорной водой и эфиромъ, послѣдній окрашивается въ желтовато-красный цвѣтъ.

**Испытаніе.** См. испытаніе бромистаго калия.

## 30. Бромъ, Ат. в. 79,75.

## B r o m i n u m.

**Приготовление.** Продажный бромъ почти всегда содержитъ примѣси *хлора* (хлористый бромъ) и *іода*. Для очистки отъ хлора бромъ промываютъ водой, сушатъ сѣрной кислотой и перегоняютъ, собирая фракцію, кипящую около  $58^{\circ}$ ; для удаленія іода превращаютъ большую часть перегнаннаго брома въ бромистый калий и къ раствору его приливаютъ остатокъ брома, который выдѣляетъ іодъ; іодъ удаляется взбалтываніемъ съ сѣроуглеродомъ. Изъ полученнаго такимъ образомъ бромистаго калия готовятъ бромъ, не содержащій уже хлора нагрѣваніемъ съ перекисью марганца и сѣрной кислотой. Если растворить бромъ въ крупномъ растворѣ бромистаго кальція ( $CaBr_2$ ) и осадить его избыткомъ воды, то бромъ теряетъ весь хлоръ, бывшій въ немъ въ видѣ примѣси, такъ какъ хлоръ вступаетъ во взаимодѣйствіе съ  $CaBr_2$  и даетъ хлористый кальцій (*Менделѣевъ*).

**Свойства.** Темнобурая жидкость, выдѣляющая краснобурые пары и имѣющая удушливый и очень ѣдкій запахъ, сходный съ запахомъ хлора. Температура кипѣнія  $58,7^{\circ}$ ; замерзаетъ въ буроватую кристаллическую массу, плавящуюся при  $-7$ ; уд. в. при  $0^{\circ}$ —3,1872, при  $15^{\circ}$ —3,0. Бромъ хорошо растворимъ въ эфирѣ, хлороформѣ, сѣроуглеродѣ и легко извлекается этими жидкостями изъ водныхъ растворовъ; растворы бромистаго калия, бромистоводородной и соляной кислоты также растворяютъ значительныя количества брома. Сравнительно хуже бромъ растворяется въ водѣ, которая принимаетъ при этомъ оранже-

вый цвѣтъ и носить названіе *бромной воды*; при охлажденіи изъ раствора выдѣляются красные кристаллы, состава  $\text{Br}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Въ 100 частяхъ воды растворяется брома при

5°	— 3,6 ч.
10°	— 3,327 ч.
15°	— 3,226 ч.
25°	— 3,167 ч.
30°	— 3,126 ч.

Удѣльный вѣсъ бромной воды и содержаніе въ ней брома (Slessor).

Уд. вѣсъ.	Проц. Вг.	Уд. вѣсъ.	Проц. Вг.	Уд. вѣсъ.	Проц. Вг.
1.00901	1.022	1.01491	(1.874 до)	1.01807	(2.089 до)
1.00931	1.067		(1.906		
1.00995	1.205	1.01585	(1.952 до)	1.02367	насы- (3.302 до)
1.01223	1.231		(2.009		

**Испытаніе.** При испареніи брома не должно оставаться никакого остатка. Для болѣе подробнаго испытанія поступаютъ такъ: разбавляютъ нѣсколько граммовъ испытуемаго брома водой и приливаютъ избытокъ нашатырнаго спирта (на 1 ч. брома  $1\frac{1}{2}$  ч. 20% спирта)—получается прозрачная жидкость (*маслянистыя капли указываютъ на примѣсь бромистыхъ соединений*), которая до-суха выпаривается на водяной банѣ; полученный такимъ образомъ *бромистый аммоній* испытывается: 1) *на серную кислоту*: 2 гр. бромистаго аммонія растворяются въ 60 гр. воды и, по прилитіи хлористаго барія, *не должны давать ни муты, ни осадка*; 2) *на іодъ*: 1 гр. бромистаго аммонія растворяется въ 10 к. с. воды; къ раствору приливаютъ нѣсколько капель хлорнаго желѣза ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) и хлороформа; *последній не долженъ окрашиваться въ фиолетовый цвѣтъ*. *Biltz* предлагаетъ слѣдующій способъ, позволяющій обнаружить  $\frac{1}{30}$ % примѣси іода. Испытуемый бромъ растворяется въ 40 частяхъ воды, большая часть раствора выливается на желѣзный порошокъ и старательно взбалтывается; даютъ желѣзному порошку осѣсть и прозрачная жидкость съ него сливается; къ ней приливаютъ крахмального клейстера и прибавляютъ по каплямъ первоначально оставленный растворъ брома; въ присутствіи іода крахмальный клейстеръ окрашивается; 3) *на хлоръ*: къ раствору бромистаго аммонія (0,1 гр. соли въ 10 к. с. воды) прибавляютъ 4 к. с. смѣси изъ равныхъ частей углекислаго аммонія,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и ѣдкаго аммонія (уд. в. 0.960), растворенныхъ въ 3-хъ частяхъ воды, затѣмъ

приливаютъ 12 к. с.  $\frac{1}{10}$ -нормальнаго раствора азотнокислаго серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) и нагреваютъ нѣкоторое время до  $50-60^\circ$ ; *фильтратъ, по охлажденіи и подкисленіи азотной кислотой, не долженъ быть мутнымъ.* Это испытаніе основано на растворимости хлористаго серебра при нагреваніи въ вышеприведенной смѣси; бромистое же серебро почти не растворимо и слѣдовательно не переходитъ въ фильтратъ.

**Количественное опредѣленіе брома** см. Zeitschrift f. ang. Chemie 1894 г., стр. 636; *Topf*: Pharm. Zeit. 1892 г., стр. 364.

**Употребленіе.** Бромъ часто употребляется при анализѣ, какъ хорошій окислитель; примѣняется при количественномъ опредѣленіи сѣры въ неорганическихъ и органическихъ соединеніяхъ. *Бромная вода* (представляющая насыщенный растворъ брома въ водѣ и приготовляемая приливаніемъ къ дистиллированной водѣ, при взбалтываніи, брома, до тѣхъ поръ, пока послѣдній перестанетъ въ ней растворяться и будетъ собираться на днѣ) *можетъ замѣнять бромъ во многихъ случаяхъ.*

**Продажный бромъ** въ общемъ довольно чистъ. Нѣмецкіе препараты вовсе не содержатъ іода и по *Nager*'у стоятъ значительно выше англійскихъ и американскихъ сортовъ. Продажные сорта, предлагаемые какъ несодержащіе хлора, содержатъ его все-таки въ количествѣ отъ  $0,01\%$ .— $03\%$ .

### 31. Бруцинъ, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 465.

#### Brucinum.

**Приготовленіе.** Бруцинъ встрѣчается въ сѣменахъ рвотнаго орѣха вмѣстѣ со *стрихниномъ*. Для полученія его настаиваютъ порошокъ рвотнаго орѣха съ горячимъ  $50\%$  спиртомъ, изъ полученнаго раствора осаждаютъ красящія вещества растворомъ уксуснокислаго свинца, избытокъ свинца удаляютъ сѣрнистымъ водородомъ и прибавляютъ магnezіи (0,02 ч. по вѣсу рвотнаго орѣха); изъ полученнаго осадка извлекаютъ *холоднымъ спиртомъ* ( $80\%$ ) бруцинъ, а горячимъ—стрихнинъ.

**Свойства.** Бруцинъ представляется въ видѣ прозрачныхъ прямыхъ ромбическихъ призмъ, или звѣздообразно сгруппированныхъ иголь, или въ видѣ бѣлаго порошка, состоящаго изъ маленькихъ кристаллическихъ листочковъ. Онъ трудно растворимъ въ водѣ, легче растворяется въ спиртѣ и хлороформѣ, нерастворимъ въ эфирѣ. *Бруцинъ ядовитъ и имѣетъ очень горькій вкусъ.* Если облить въ пробиркѣ кусочекъ бруцина азотною кислотой и прибавить туда нѣсколько капель сѣрной кислоты, то онъ вполне растворяется (при слабомъ нагреваніи раство-

рение идетъ скорѣе) и жидкость въ первый моментъ принимаетъ *яркокрасный цвѣтъ*, переходящій затѣмъ въ *оранжевый* и, наконецъ, въ *желтый цвѣтъ*. Если къ пожелтѣвшей жидкости прибавить нѣсколько капель (или кристалликъ) хлористаго олова или сѣрнистаго аммонія, то растворъ окрашивается въ очень яркій фіолетовый цвѣтъ.

*Дубильная кислота* производитъ въ растворахъ солей бруцина *грязнобѣлый осадокъ, растворимый въ уксусной кислотѣ и не растворимый въ соляной кислотѣ*. Если смѣшать растворъ соли бруцина съ *хлорною водою*, то жидкость окрашивается въ *свѣтлокрасный цвѣтъ*, переходящій въ *желтобурый по прибавленіи амміака*.

*Сулема* въ растворахъ бруцина производитъ *бѣлый зернистый осадокъ*.

**Испытаніе.** Важнымъ является открытіе стрихнина, для чего поступаютъ такъ: растворяютъ 0,5 гр. бруцина въ 5 гр. абсолютнаго спирта при обыкновенной температурѣ; бруцинъ, при взбалтываніи, весь перейдетъ въ растворъ черезъ болѣе или менѣе продолжительное время. Если же не весь бруцинъ растворился, то жидкость сливаютъ съ остатка; послѣдній переносится на часовое стеклышко, высушивается и растворяется въ крѣпкой сѣрной кислотѣ; къ раствору затѣмъ прибавляютъ маленькій кристалликъ двухромовокалиевой соли, при осторожномъ движеніи стеклышка. *Появляющееся голубое и переходящее черезъ фіолетовое и красное въ зеленое окрашивание указываетъ на стрихнинъ*.

**Употребленіе.** Бруцинъ въ химическихъ лабораторіяхъ употребляется какъ *реактивъ на азотную кислоту*. Открытіе азотной кислоты съ помощью бруциноваго раствора производится слѣдующимъ образомъ: нѣсколько к. с. испытуемой жидкости выпариваютъ до-суха въ часовомъ стеклѣ, которое ставится на бѣлую бумагу. Сухой остатокъ увлажняютъ нѣсколькими каплями насыщеннаго на холоду раствора бруцина и прибавляютъ нѣсколько капель крѣпкой сѣрной кислоты. Въ случаѣ присутствія азотной кислоты получается *краснокрасное окрашивание. Реакція чувствительная*.

*Лунге* (Zeitschrift für angewandte Chemie 1902 г., стр. 1 и 1894 г., стр. 347) выработалъ колориметрической способъ опредѣленія азотной кислоты при помощи бруцина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Реактивъ готовится раствореніемъ 0,2 гр. бруцина въ 100 к. с. крѣпкой чистой сѣрной кислоты. Такъ какъ продажная, даже т. н. химически-чистая сѣрная кислота даетъ съ бруциномъ нѣсколько окрашенный растворъ, то ее очищаютъ продолжительнымъ нагрѣваніемъ съ сѣрнокислымъ аммоніемъ

$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ ; очень слабая желтая окраска реактива, которой нельзя избѣжать даже при употребленіи очищенной вышеупомянутымъ способомъ сѣрной кислоты, не вредить чувствительности реакціи, такъ какъ приходится употреблять всего 1 к. с. реактива на 50 к. с. жидкости. *Реактивъ чрезвычайно чувствительный* и 1 к. с. его даетъ явственную реакцію съ 50 к. с. жидкости, содержащей  $\frac{1}{100}$  мг. азотной кислоты; испытуемая жидкость должна содержать не менѣе  $\frac{3}{4}$  по объему крѣпкой сѣрной кислоты. При прибавленіи бруциноваго раствора сейчасъ же появляется *красная окраска, быстро переходящая въ оранжевую, затѣмъ въ лимонную и наконецъ, спустя нѣкоторое время уже въ прочную зеленовато-желтую окраску*. Эта постоянная окраска достигается сразу нагреваніемъ жидкости въ теченіе  $\frac{1}{2}$ —1 минуты до  $70-80^\circ$ . *Нормальный растворъ*, содержащій  $\frac{1}{100}$  мг. азота въ видѣ азотной кислоты въ 1 к. с. сѣрной кислоты готовится раствореніемъ 0,0721 гр. чистаго азотнокислаго калия въ 100 к. с. дистиллированной воды; къ точно отмѣреннымъ 10 к. с. этого раствора приливаютъ крѣпкой сѣрной кислоты до полученія 100 к. с. Испытуемая жидкость, въ случаѣ если это сѣрная кислота уд. в. не ниже 1,7, прямо подвергается испытанію; водныя жидкости или менѣе крѣпкія кислоты доводятся прибавленіемъ крѣпкой сѣрной кислоты приблизительно до вышеупомянутаго уд. вѣса (1,7). При изслѣдованіи воды нужно прибавить къ ней 3 объема крѣпкой сѣрной кислоты.

Само изслѣдованіе производится въ цилиндрахъ совершенно бѣлаго стекла, градуированныхъ на 50 к. с. Очень удобно пользоваться спеціальными колориметрическими цилиндрами *Генера*. Въ градуированный цилиндръ вливаютъ 1 к. с. *нормального раствора*, 1 к. с. бруциноваго раствора и приливаютъ крѣпкой сѣрной кислоты до 50 к. с.; всю смѣсь помѣщаютъ въ колбу, нагреваютъ до  $70-80^\circ$  и нагрѣтую жидкость переливаютъ въ цилиндръ *Генера*. Испытуемая жидкость подвергается той же операціи *и затѣмъ выравниваютъ окраску въ обоихъ цилиндрахъ* отпусканіемъ при помощи крана, находящаго внизу цилиндра, жидкости изъ болѣе окрашеннаго цилиндра и добавленіемъ сѣрной кислоты. Растворъ бруцина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, вопреки увѣренію *Винклера* (*Chem. Zeitung*. 1901 г., стр. 586), *совершенно не даетъ окрашиванія съ азотистой кислотой*; окраска, которую получалъ *Винклеръ*, происходила вслѣдствіе перехода части азотистой кислоты (въ условіяхъ его опыта) въ азотную, которая и давала реакцію съ бруциновымъ растворомъ (см. *Lunge: Zeitschrift für angewandte Chemie* 1902 г., стр. 1). Такимъ образомъ бру-

циновый растворъ можетъ служить, какъ для качественного, такъ и для количественнаго опредѣленія азотной кислоты въ присутствіи азотистой. Имъ очень удобно пользоваться при анализѣ питьевой воды.

## 32. Бура, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 380,92.

### Natrium biboracicum.

**Приготовление.** Продажную соль перекристаллизовываютъ. Полученные кристаллы слабо нагрѣваются въ платиновомъ тиглѣ, пока масса перестанетъ вспучиваться, затѣмъ превращаются въ порошокъ и въ такомъ видѣ бура и употребляется.

Бура получается также раствореніемъ нечистой борной кислоты (10 ч.) въ растворѣ соды (12 ч.). Растворъ сгущаютъ до  $20^\circ\text{B}$ . и подвергаютъ кристаллизаціи. При температурахъ ниже  $56^\circ$  получаютъ *призматическіе* кристаллы, а при температурѣ выше  $60^\circ$  (между  $60$  и  $80^\circ$ ) выдѣляются *октаэдрические* кристаллы.

**Свойства.** Бура кристаллизуется моноклиническими призмами, содержащими 10 ч. воды. Она растворима въ водѣ: 100 ч. воды при  $0^\circ$  растворяютъ 2,8 ч. призматической буры, а при  $100^\circ$ —201,4 ч. Растворы ея безцвѣтны и *имѣютъ слабо щелочную реакцію*. Бура нерастворима въ спирту, но въ горячемъ глицеринѣ значительно растворяется, и этотъ растворъ, при охлажденіи, мало выкристаллизовывается. Бура, смѣшанная съ сѣрною кислотой, окрашиваетъ пламя спиртовой лампы въ красивый *зеленый цвѣтъ*.

**Испытаніе.** 1) *на металлы*: сѣрнистый водородъ не долженъ давать осадка въ водномъ растворѣ буры; 2) *на сѣрную кислоту*—помощью хлористаго барія; 3) *на хлоръ*—растворомъ азотнокислаго серебра, въ присутствіи азотной кислоты; 4) *на азотную кислоту*: растворъ буры, нагрѣтый съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты, не долженъ обезцвѣчивать индиговаго раствора; 5) *на соли щелочныхъ земель*—углекислымъ аммоніемъ.

**Количественное опредѣленіе.** Содержаніе буры въ продажномъ препаратѣ можно опредѣлить алкалометрически, когда въ немъ нѣтъ свободныхъ или углекислыхъ щелочей. При приливаніи къ раствору буры достаточнаго количества сѣрной кислоты для выдѣленія свободной борной кислоты, растворъ лакмуса окрашивается въ *темно-красный цвѣтъ, рѣзко измѣняющійся при дальнѣйшемъ приливаніи кислоты*. 1 молекула буры (381) требуетъ для разложенія одну молекулу сѣрной кислоты (98).

(Подробности см. *Muspratt's Handbuch der technischen Chemie*, 4 Aufl., Bd. I., стр. 1998). Тамъ же приведенъ очень хороший методъ *Розенбладта*, по которому вся борная кислота превращается въ ея метиловый эфиръ, послѣдній отдѣляется отгонкой, затѣмъ эфиръ разлагается и борная кислота получается въ удобной для взвѣшиванія формѣ.

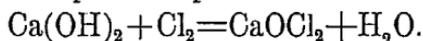
**Употребленіе.** Буря отличается способностью давать, при сплавленіи со многими окислами металловъ, стеклообразную массу, окрашенную въ характерный цвѣтъ даннаго окисла. Такъ, напримѣръ, *окись кобальта* сообщаетъ бурѣ *синій цвѣтъ*, *окись хрома*—*зеленый*, *окись мѣди*—*синій*, *окись марганца*—*фіолетовый* и т. д. Поэтому буря въ лабораторіяхъ употребляется преимущественно для полученія такъ называемыхъ *перловъ*. При испытаніи тѣлъ бурою поступаютъ слѣдующимъ образомъ: ушко платиновой проволоки опускается сначала въ воду, а затѣмъ въ порошокъ буры, послѣ чего оно вводится во внѣшнее пламя лампы, чтобы образовался безцвѣтный перлъ; послѣдній, еще горячій или смоченный водою, опускается въ испытуемое вещество и затѣмъ подвергается дѣйствию пламени газовой горѣлки или паяльной трубки; при этомъ получаютъ характерно окрашенные перлы.

**Продажная буря.** Для техники идетъ октаэдрическая буря съ малымъ содержаніемъ кристаллизационной воды (5 мол.). Обезвоженная буря идетъ подъ названіемъ *Natrium biboracicum ustum*; для аналитическихъ цѣлей—*Natrium biboracicum fustum*; оба эти препарата безъ кристаллизационной воды довольно чисты, на воздухѣ притягиваютъ нѣсколько влажности. Англійская буря содержитъ иногда до 20% фосфорнокислаго натрія.

### 33. Бѣлильная известь (хлорная известь, бѣлильный порошокъ), $\text{CaOCl}_2$ , Мол. в. 126,61

#### *Calcaria chlorata.*

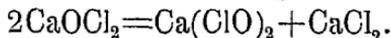
**Приготовленіе.** Бѣлильная известь готовится заводскимъ путемъ насыщеніемъ порошкообразной гашеной извести хлоромъ:



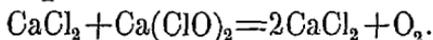
**Свойства** \*). Бѣлильная известь представляетъ бѣлый сухой порошокъ съ запахомъ хлора; въ 10 ч. воды растворяются всѣ бѣлящія составныя части, остается избытокъ извести. По составу своему бѣлильная известь представляетъ перекись каль-

\*) См. *Лидовъ*: Бѣленіе, крашеніе, и ситцепечатаніе 1900 г., стр. 29 и *Lueger*; *Lexikon, der gesamten Technik*, т. III, стр. 38.

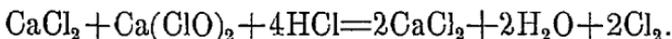
ція,  $\text{CaO}_2$ , въ которой одинъ атомъ кислорода замѣненъ двумя атомами хлора— $\text{CaOCl}_2$  (формула *Одлинна*, подтвержденная изслѣдованіями *Лунге*). При растираніи бѣлильной извести съ водой образуется *хлористый кальцій и хлорноватистокальціева соль*:



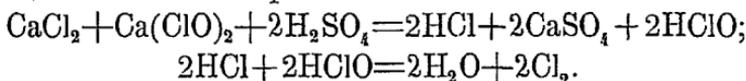
*Водный растворъ бѣлильной извести имѣетъ сильно щелочную реакцію* (бѣлильная известь содержитъ обыкновенно немного ѣдкой извести) *и представляетъ сильный окислитель*:



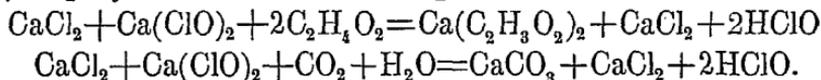
Разложение это ускоряется дѣйствіемъ свѣта и теплоты. При дѣйствіи соляной кислоты на бѣлильную известь выдѣляется хлоръ:



При дѣйствіи сѣрной кислоты образуются сначала соляная и хлорноватистая кислота, которыя, реагируя другъ съ другомъ, освобождаютъ хлоръ:



При употребленіи болѣе слабой кислоты (уксусной или угольной) образуется одна только *хлорноватистая кислота*:



Хлорноватистая кислота распадается на соляную кислоту и кислородъ. Кислородъ выдѣляется, соляная же кислота дѣйствуетъ на уксуснокальціевую и углекальціевую соль,—образуются уксусная и угольная кислоты, которыя разлагаютъ новыя количества извести.

Этой реакціей объясняется бѣлящая способность бѣлильной извести на воздухѣ.

Составъ бѣлильной извести весьма измѣнчивъ. Количество дѣйствующаго хлора, т. е. хлора, выдѣляющагося въ свободномъ состояніи при дѣйствіи кислотъ на бѣлильную известь колеблется въ очень большихъ предѣлахъ (25—39%). Устойчивость бѣлильной извести, т. е. способность ея при храненіи мало измѣнять количество дѣйствующаго хлора, составляетъ особенность нѣкоторыхъ сортовъ бѣлильной извести, которые потому и цѣнятся значительно выше, чѣмъ сорта, содержащіе хотя и больше хлора, но сильно измѣняющіеся при храненіи \*).

\*) Французская *Санъ-Гобенская* бѣлильная известь съ содержаніемъ въ 32—33% дѣйствующаго хлора цѣнится почти на 1 р. на пудъ дороже англійской съ содержаніемъ въ 39% хлора.

**Испытаніе** бѣлильной извести сводится къ опредѣленію количества дѣйствующаго хлора. Опишемъ наиболѣе употребительные способы этого опредѣленія: навѣска бѣлильной извести въ 10 гр. растирается въ ступкѣ съ небольшимъ количествомъ воды, пока не получится однородная молочная жидкость, которая разбавляется водой до 1 литра. 10 к. с. этой жидкости вливаются въ подкисленный соляной кислотой растворъ іодистаго калия (10 к. с. 20% раствора іодистаго калия, разбавленные 30 к. с. воды); выдѣляющійся іодъ титруется  $\frac{1}{10}$ -нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, въ присутствіи крахмала, какъ индикатора. По количеству израсходованнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли вычисляется процентное содержаніе дѣйствующаго хлора; см. также реактивъ *Пенно*.

Для техническихъ цѣлей очень удобенъ способъ *Луи*, основанный на способности солей хлорноватистой кислоты выдѣлять кислородъ въ присутствіи перекиси водорода причемъ перекись водорода при этомъ также разлагается съ выдѣленіемъ кислорода. По объему выдѣлившагося кислорода въ азотометрѣ *Луи* очень легко вычисляется количество дѣйствующаго хлора (*Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsverfahren*, т. 1, стр. 444).

Крѣпость бѣлильной извести обыкновенно выражается въ градусахъ, показывающихъ вѣсовое процентное содержаніе дѣйствующаго хлора; только во Франціи градусы выражаютъ число литровъ хлора при 0° и 760 мм. давленія, выдѣляемое однимъ килограммомъ бѣлильной извести. Для переведенія французскихъ градусовъ на процентное содержаніе нужно умножить число градусовъ на 3,17763 и раздѣлить на 10.

**Употребленіе.** Изъ бѣлильной извести очень удобно получать кислородъ (см. кислородъ) и хлоръ (см. хлоръ). *Рунге* предложилъ бѣлильную известь въ качествѣ реактива на анилинъ (см. анилинъ); бѣлильная известь часто употребляется какъ окислитель (при приготовленіи красящихъ веществъ).

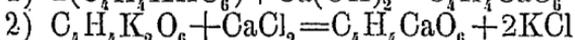
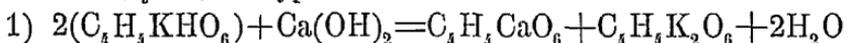
Громадныя количества бѣлильной извести идутъ для бѣленія тканей.

#### 34. Виннокаменная кислота, $C_4H_6O_6$ , Мол. в. 149,64.

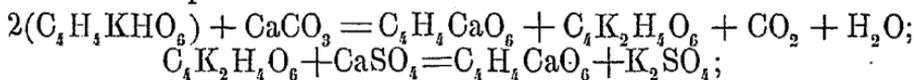
##### Acidum tartaricum.

**Приготовленіе.** Винная кислота получается изъ *виннаго камня*, состоящаго, главнымъ образомъ, изъ кислаго виннокаменнокислаго калия ( $C_4KН_3O_6$ ). Для этой цѣли винный камень превра-

щается въ порошокъ и варится съ известковымъ молокомъ; при этомъ получается нерастворимая *виннокаменнокислая известь* ( $C_4CaH_4O_6$ ), а кислая калиевая соль переходитъ въ среднюю ( $C_4K_2H_4O_6$ ). Последняя превращается также въ виннокаменнокислую известь, прибавляя къ раствору ея хлористаго кальція. Изъ виннокаменнокислой извести винная кислота получается разложениемъ сѣрною кислотой. Реакція идетъ согласно слѣдующимъ уравненіямъ:



Вмѣсто известковаго молока можетъ быть употребленъ мѣлъ, а вмѣсто хлористаго кальція—гипсъ:



получающаяся винноизвестковая соль разлагается, какъ и въ прежнемъ случаѣ, сѣрною кислотой. Добытый тѣмъ или другимъ способомъ растворъ виннокаменной кислоты процѣживается, фильтратъ выпаривается и подвергается кристаллизаціи.

**Свойства.** Виннокаменная кислота образуетъ большіе безцвѣтные кристаллы моноклинической системы и легко растворяется въ 0,8 ч. воды. *Водный растворъ ея имѣетъ кислую реакцію.* Въ спирту растворяется труднѣе, чѣмъ въ водѣ (2,5 ч. спирта), а въ эфирѣ почти совсѣмъ нерастворима (1 : 50). Плавится она при  $180^\circ$ ; нагрѣтая сильнѣе, теряетъ воду и распространяетъ запахъ жженога сахара. То же самое замѣчается при дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты на винную кислоту, причемъ между продуктами разложенія выдѣляется и сѣрнистый ангидридъ. Прибавивъ къ водному раствору виннокаменной кислоты известковой воды до *щелочной реакціи*, то получается осадокъ винноизвестковой соли, растворяющійся въ нашатырѣ ( $NH_4Cl$ ) и въ *чистомъ* ѣдкомъ натрѣ. При кипяченіи раствора, смѣшаннаго съ ѣдкимъ натромъ, образуется студенистый осадокъ, исчезающій при охлажденіи. Водный растворъ виннокаменной кислоты даетъ съ уксуснокислымъ калиемъ бѣлый кристаллическій осадокъ *виннаго камня*, образующійся даже въ сильно разжиженныхъ растворахъ по прибавленіи спирта и нѣсколькихъ капель эaira. При дѣйствіи окисляющихъ веществъ винная кислота даетъ двуокись углерода, муравьиную и уксусную кислоты; сплавленная съ ѣдкимъ кали, она распадается на кислоты уксусную и щавелевую. При нагрѣваніи ея съ іодистоводородною кислотой ( $HJ$ ), въ продол-

женіе нѣсколькихъ часовъ, она превращается сначала въ яблочную ( $C_4H_6O_5$ ), а потомъ въ янтарную кислоту ( $C_4H_6O_4$ ). Обыкновенная винная кислота отклоняетъ плоскость поляризаціи *вправо*. *Хлористый калий и сѣрнокислая известь* сами по себѣ не даютъ осадка виннокаменнокислой извести, но онъ является по насыщеніи винной кислоты *ѣдкимъ натромъ* или *амміакомъ*. *Уксуснокислый свинецъ* даетъ обильный *бѣлый осадокъ виннокаменнокислаго свинца*, растворимый въ  $HNO_3$  и амміакѣ.

Удѣльный вѣсъ **ВИННОЙ КИСЛОТЫ** при  $15^\circ$  (*Герлахъ*).

Уд. вѣсъ.	Проц. $C^4H^6O^6$	Уд. вѣсъ.	Проц. $C^4H^6O^6$	Уд. вѣсъ.	Проц. $C^4H^6O^6$
1.0045	1	1.0369	20	1.2078	40
1.0090	2	1.1072	22	1.2198	42
1.0179	4	1.1175	24	1.2317	44
1.0273	6	1.1282	26	1.2441	46
1.0371	8	1.1393	28	1.2568	48
1.0469	10	1.1505	30	1.2696	50
1.0565	12	1.1615	32	1.2828	52
1.0661	14	1.1726	34	1.2961	54
1.0761	16	1.1840	36	1.3093	(на- 56
1.0865	18	1.1959	38	1.3220	сыщ.) 57.9

**Испытаніе.** Растворъ винной кислоты не долженъ измѣняться отъ сѣрководорода (*металлы*), хлористаго барія (*сѣрная кислота*), азотнокислаго серебра (*хлоръ* и *соляная кислота*), щавелевокислаго аммонія (*известь*) и воднаго раствора гипса (*щавелевая и виноградная кислоты*). Уголь, остающійся при прокаливаніи винной кислоты, не долженъ показывать щелочной реакціи и при дальнѣйшемъ нагрѣваніи долженъ сгорать безъ остатка, иначе это будетъ доказательствомъ присутствія огнепостоянныхъ веществъ.

**Употребленіе.** Въ лабораторіяхъ виннокаменная кислота употребляется большею частію какъ реактивъ на калий, потому что она, какъ извѣстно, даетъ съ солями калия *кристаллическій бѣлый осадокъ кислаго виннокаменнокислаго калия*, растворимый въ щелочахъ и минеральныхъ кислотахъ. Калиева соль

ея гораздо труднѣе растворима, чѣмъ натріева. Вслѣдствіе этого винная кислота служитъ отличнымъ средствомъ для отличія калия отъ натрія, но для этой цѣли гораздо удобнѣе употреблять *кислую виннонатріевую соль*, которая, по *Фрезениусу*, готовится слѣдующимъ образомъ. Берутъ двѣ равныя части винной кислоты; одну изъ нихъ растворяютъ въ водѣ и насыщаютъ содой и затѣмъ прибавляютъ вторую часть. Растворъ процѣживается и выпаривается до кристаллизаціи. При употребленіи растворяютъ 1 ч. соли въ 10 ч. воды. Растворъ виннокаменной кислоты готовится обыкновенно передъ самымъ употребленіемъ, потому что при продолжительномъ стояніи онъ плѣсневѣетъ.

**Продажная виннокаменная кислота** содержитъ очень часто примѣси свинца, желѣза, извести и сѣрной кислоты. *Guillot* (*Journ. Pharm. Chim.* 1892, 5 серія, 25, стр. 541) при раствореніи 1 килограмма виннокаменной кислоты въ кипящей водѣ получилъ осадокъ, состоявшій изъ *сѣрноокислаго кальція* и *металлическаго свинца*; послѣдній находился въ количествѣ 0,0626 гр.

### 35. Висмутъ, Bi, Ат. в. 207,30.

#### *Bismuthum metallicum.*

**Приготовленіе.** Въ малыхъ количествахъ химически-чистый висмутъ удобнѣе всего получать изъ повторно перекристаллизованнаго азотнокислаго висмута; послѣдній легко переводится въ окись, которую затѣмъ возстановляютъ въ струѣ водорода въ тугоплавкой стеклянной трубкѣ. Очень чистый висмутъ можно получить по *Классену* (*Ver. d. d. Chem.* 23, стр. 938) электролизомъ раствора продажнаго висмута въ азотной кислотѣ.

Продажный висмутъ всегда содержитъ примѣси *свинца, сурьмы, мышьяка, желѣза, мѣди, серебра*, иногда также и *слѣды стры*. Для удаленія *мышьяка и стры* сплавляютъ порошкообразный висмутъ съ 5—30% селитры; для удаленія *мѣди* его сплавляютъ при низкой температурѣ со смѣсью ціанистаго калия и сѣры; при этомъ мѣдь превращается въ сѣрнистую мѣдь, которую уже легко отдѣлить отъ висмута; *свинецъ и серебро* удаляются мокрымъ путемъ осажденіемъ кислыхъ растворовъ висмута соляной и сѣрной кислотами. Отъ примѣси *желѣза* освобождаются сплавленіемъ съ нѣкоторымъ количествомъ бертолетовой соли, смѣшанной съ поташомъ. *Сурьму* переводятъ въ окись, сплавляя съ небольшимъ количествомъ  $Bi_2O_3$ .

*Löwe* (Z. f. angew. Chemie 1883, стр. 498) даетъ слѣдующій методъ очищенія продажнаго висмута: металлъ растворяютъ въ азотной кислотѣ и фильтруютъ, къ фильтрату прибавляютъ воды, пока не прекратится образование осадка, приливаютъ избытокъ ѣдкаго натра и глицерина для растворенія всего висмута (не растворяются соли никкеля, желѣза и др.). Послѣ фильтрованія приливаютъ нѣсколько капель раствора соды и оставляютъ стоять часовъ 12, тогда вновь фильтруютъ и прибавляютъ раствора винограднаго сахара (въ 4 или 5 разъ больше по вѣсу взятаго висмута) и оставляютъ стоять въ тепломъ мѣстѣ—выдѣляется серебро и мѣдь; фильтруютъ и затѣмъ всю жидкость нагрѣваютъ на водяной банѣ, въ которую прибавляютъ нѣкоторое количество поваренной соли—выдѣляется весь висмутъ въ видѣ сѣраго осадка; осадокъ собираютъ и промываютъ сначала слабой ѣдкой щелочью, затѣмъ простой водой до тѣхъ поръ, пока фильтратъ перестанетъ быть желтымъ, потомъ очень слабой сѣрной кислотой и, наконецъ, горячей водой; такимъ путемъ можно получить очень чистый висмутъ въ видѣ порошка; сплавить его очень легко.

**Свойства.** Бѣлый, съ красноватымъ оттѣнкомъ, блестящій металлъ; легко кристаллизуется изъ расплавленнаго состоянія въ видѣ ромбоэдровъ. Висмутъ очень ломокъ, не обладаетъ ни ковкостью, ни тягучестью и легко измельчается въ порошокъ; темп. плавленія  $268^{\circ}$ , темп. кипѣнія около  $1200^{\circ}$ ; уд. вѣсъ его, при  $12^{\circ}\text{C}$ .—9,823. На воздухѣ, при обыкновенной температурѣ, висмутъ почти не измѣняется; въ водѣ при доступѣ воздуха окисляется въ окись, которая, соединяясь съ углекислотой воздуха, образуетъ блестящія углекислаго висмута. Висмутъ нерастворимъ въ крѣпкой соляной кислотѣ (даже при нагрѣваніи) и въ слабой сѣрной; растворяется въ азотной, крѣпкой сѣрной и царской водкѣ.

**Испытаніе.** Метода для испытанія висмута не выработано; темп. плавленія даетъ возможность судить о чистотѣ препарата; см. также приготовленіе и литературу: *Post: Chem-techn. Untersuchungen*; *Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*; *Journ. f. pract. Ch.* 44, стр. 23—48; *Chem. Central-Bl.* 1891, стр. 373 и *Chem.-Zeit.* 1891, стр. 276.

**Употребленіе.** Для приготовленія различныхъ солей висмута и другихъ производныхъ (металлоорганическихъ). Употребляется также для приготовленія легкоплавкихъ сплавовъ, которые находятъ большое примѣненіе въ техникѣ и иногда въ лабораторіяхъ для замѣны водяной бани, въ случаѣ если требуется невысокая и постоянная температура.

Сплавъ	висмутъ	свинець	олово	кадмій	ртуть	темп. плав.
Розе	50	28,1	24,1	—	—	95°
Ньютона	50	31,25	18,75	—	—	94,5°
д'Арсе	50	25	25	—	—	94°
Вуда	50	25	12,5	12,5	—	65°
Липовича	50	26,9	12,78	10,4	—	65°
д'Арсе	50	25	25	—	250	45°
Гутри	50	20,55	21,1	14,3	—	самый лег- коплавкій.

Очень легкоплавко́къ также сплавъ, состоящій изъ 1 ч. висмута и 4 ч. ртути: онъ очень плотно пристаетъ къ твердымъ предметамъ, даже къ стеклу.

**Продажный висмутъ.** Даже препараты, выдаваемые за *Bismuthum purissimum pro analysi* нечисты и всегда содержатъ больше или меньше примѣсей, иногда даже до 7%; см. также приготовленіе.

## 36. Водородъ, Н, Ат. в. 1.

### Hydrogenium.

**Приготовление.** Въ двугорлую (вульфову) стеклянку помѣщаютъ нѣкоторое количество зерненого цинка; въ одно горло вставлена газоотводная трубка, а въ другое—воронка, доходящая до дна стеклянки, черезъ нее приливается сѣрная кислота, разбавленная 8-ю объемами воды (можно пользоваться и соляной, разбавленной 3 или 4 объемами воды). Въ лабораторіяхъ, гдѣ иногда требуется довольно большое количество водорода пользуются или аппаратомъ *Киппа* или особымъ приборомъ, состоящимъ изъ двухъ бутылей, имѣющихъ тубусы у дна, соединяемые толстой каучуковой трубкой. На дно одной бутылки, закрывающейся сверху пробкой, черезъ которую пропущена газоотводная трубка съ краномъ, помѣщаютъ битый фарфоръ и цинкъ (гранулированный или въ видѣ обрѣзковъ листового цинка); въ другую бутылку наливаютъ 10% растворъ  $H_2SO_4$ , къ которой иногда прибавляютъ незначительное количество раствора мѣднаго купороса, выдѣляющаго на цинкъ мѣдь, образуя такимъ образомъ гальваническую пару, что способ-

ствуется правильности выдѣленія водорода. Подниманіемъ бутылки съ сѣрной кислотой выше или ниже регулируютъ внутри прибора давленіе, нужное для того, чтобы водородъ могъ выходить черезъ газоотводную трубку. Не слѣдуетъ никогда собирать первыя части выдѣляющагося газа, потому что въ немъ содержится воздухъ, находившійся въ приборѣ. Водородъ очищается пропусканіемъ его черезъ стклянку съ растворомъ ѣдкаго натра, затѣмъ съ сулемой и, наконецъ, съ растворомъ хамелеона; для высушиванія его пропускаютъ черезъ купоросное масло или черезъ хлористый кальцій ( $\text{CaCl}_2$ ). Если желаютъ имѣть совершенно чистый водородъ, то получаютъ таковой разложеніемъ воды гальваническимъ токомъ, причѣмъ собираютъ газъ, выдѣляющійся на отрицательномъ полюсѣ.

**Свойства.** Водородъ—газъ безъ запаха и вкуса, отличается своей легкостью (въ  $14\frac{1}{2}$  разъ легче воздуха); 1 литръ водорода вѣситъ 0,0895 гр.; очень мало растворимъ въ водѣ и трудно сжижается; тепло-и электропроводнѣе другихъ газовъ, горитъ не свѣтящимся пламенемъ.

**Испытаніе.** Если держать надъ пламенемъ водорода фарфоровую чашечку, то на этой послѣдней должна осѣсть только чистая вода. Если же на ней получаютъ пятна, то это доказываетъ, что водородъ содержитъ постороннія примѣси и долженъ быть очищенъ вышесказаннымъ образомъ.

**Употребленіе.** Въ лабораторіяхъ — какъ возстановитель; *in statu nascendi* соединяется съ кислородомъ (даетъ воду), съ хлоромъ (хлористоводородный газъ,  $\text{HCl}$ ), отнимаетъ кислородъ у окисловъ и возстановляетъ ихъ до металла: напр.  $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{AgCl} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + 2\text{HCl}$ .

Продажный водородъ очень чистъ.

### 37. Гематоксилинъ, ( $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ ). Мол. в. 355,16.

#### Haematoxylinum.

**Приготовленіе.** *Willdenstein* \*) давно уже обратилъ вниманіе на то, что растворъ гематоксилина можетъ служить чувствительнымъ реактивомъ на желѣзо и мѣдь. Растворъ гематоксилина готовится слѣдующимъ образомъ: 12—15 гр. кампешеваго дерева разрѣзываютъ на мелкіе кусочки и настаиваютъ ихъ нѣсколько дней со 100 гр. спирта, не содержащаго желѣза и мѣди.

\*) *Fresenius: Z. f. a. Chemie* 1870, стр. 382.

**Употребленіе.** 20 капель приготовленной вышеописаннымъ образомъ тинктуры прибавляютъ къ 200 к. с. воды. Если опустить въ этотъ слабый растворъ гематоксилина тщательно вычищенную желѣзную или мѣдную пластинку, то спустя нѣсколько минутъ жидкость окрашивается въ голубой цвѣтъ.

Не имѣя подъ руками кампешеваго дерева, мы пользовались готовымъ порошкообразнымъ гематоксилиномъ и, на основаніи многократныхъ опытовъ, пришли къ слѣдующему заключенію. Растворъ гематоксилина въ водѣ или спиртѣ совершенно безцвѣтенъ. Если къ такому безцвѣтному раствору прибавить немного амміака, то онъ тотчасъ же окрашивается въ интенсивный красный цвѣтъ. Если въ эту красную жидкость опустить тщательно вычищенную мѣдную или желѣзную пластинку, то она, спустя нѣкоторое время (отъ мѣди скорѣе, а отъ желѣза медленнѣе), окрашивается въ голубой цвѣтъ. Необходимо, чтобы металлическія пластинки имѣли блестящую поверхность. Приливая амміачнаго раствора гематоксилина къ растворамъ мѣднаго или желѣзнаго купороса, послѣдніе тотчасъ же принимаютъ голубое окрашиваніе. Въ слабыхъ растворахъ солей окиси желѣза (опыты производились съ хлорнымъ желѣзомъ) амміачный растворъ гематоксилина производитъ грязновато-голубое окрашиваніе, не исчезающее въ теченіе нѣсколькихъ часовъ; въ крѣпкихъ же растворахъ солей окиси желѣза окрашиваніе это хотя и появляется, но, при взбалтываніи жидкости, оно тотчасъ же пропадаетъ. Изъ сказаннаго видно, что опыты наши вполне подтверждаютъ высказанное Willdenstein'омъ мнѣніе, что растворъ гематоксилина можетъ служить реактивомъ на желѣзо и мѣдь, но мы позволимъ себѣ замѣтить, что реактивъ этотъ не можетъ претендовать на особую чувствительность.

Выше уже было сказано, что если къ безцвѣтному водному или спиртовому раствору гематоксилина прибавить нѣсколько капель амміака, то жидкость тотчасъ же окрашивается въ интенсивный красный цвѣтъ. Реакція эта въ высшей степени чувствительна. При нашихъ опытахъ мы поступали слѣдующимъ образомъ: 0,1—0,15 гр. гематоксилина растворены были въ 10—12 к. с. спирта 95%, съ другой стороны, къ 500 к. с. дистиллированной воды прибавлены были 2—3 капли амміака (изъ лабораторнаго реактива), такъ что получился чрезвычайно слабый растворъ амміака. При прибавленіи къ этому послѣднему нѣсколькихъ капель приготовленнаго нами гематоксилиноваго раствора, онъ тотчасъ же принялъ интенсивное вишнево-красное окрашиваніе. Жидкости, содержащія минимальныя количества амміака, окрашиваются спиртовымъ растворомъ гема-

токсильна въ розовый цвѣтъ. Мы повторяемъ, что описываемая нами реакція настолько чувствительна, что ею съ успѣхомъ можно пользоваться при качественныхъ опредѣленіяхъ амміака; см. также Mohr's Titrimethoden, 6 Aufl., s. 84.

### 38. Георгиновая бумага.

**Приготовление.** Варятъ въ водѣ или настаиваютъ въ спиртѣ фіолетовые лепестки *Georgina purpurea* и въ полученный пастой обмакиваютъ полоски бумаги. Высушенная бумага должна имѣть красивый, не очень темный голубовато-фіолетовый цвѣтъ. Если же цвѣтъ бумаги окажется слишкомъ краснымъ, то прибавляютъ къ тинктурѣ немного амміака.

**Употребленіе.** Георгиновая бумага окрашивается кислотами въ *красный*, а щелочамъ въ *красивый зеленый цвѣтъ*. Слѣдовательно, она можетъ вполне замѣнить лакмусовую бумагу. Крѣпкіе растворы ѣдкихъ щелочей окрашиваютъ ее въ желтый цвѣтъ.

### 39. Гидратъ окиси висмута, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , Мол. в. 260.

#### *Bismuthum oxydatum hydricum.*

**Приготовление.** Прибавляя къ раствору соли окиси висмута ѣдкаго кали въ избыткѣ, получаютъ бѣлый хлопьевидный осадокъ гидрата  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ . По *Фрезениусу* водная окись висмута готовится слѣдующимъ образомъ: металлическій висмутъ сплавляютъ съ сѣрною печенью ( $\text{K}_2\text{S}_5$ ) для удаленія содержащагося въ немъ мышьяка и затѣмъ его растворяютъ въ слабой азотной кислотѣ, разводятъ растворъ водою до тѣхъ поръ, пока образуется небольшой, не исчезающій осадокъ, жидкость процеживаютъ и выпариваютъ до кристаллизаціи. Полученные кристаллы промываютъ слабымъ растворомъ азотной кислоты, растираютъ съ дистиллированной водою, прибавляютъ амміака въ избыткѣ и отфильтровываютъ жидкость отъ осадка. Послѣдній промывается, высушивается и сохраняется для употребленія въ закрытыхъ стеклянкахъ.

**Свойства.** Гидратъ окиси висмута представляетъ *бѣлый порошокъ*, растворяющійся въ кислотахъ; при  $100^\circ$  превращается въ  $\text{BiO.OH}$ , а при прокалываніи получается безводная окись висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) *желтого цвѣта*, которая разлагается при кипяченіи съ щелочными растворами сѣрнистыхъ металловъ, причемъ образуются окиси металловъ и сѣрнистый висмутъ.

**Испытаніе.** Водная окись висмута, растворенная въ азотной

кислотъ, должна давать съ сѣрнистымъ водородомъ осадокъ, не растворимый въ амміакѣ и сѣрнистомъ аммоніи. Жидкость, отфильтрованная отъ осадка, обработаннаго указанными реактивами, не должна давать никакого осадка отъ прибавки соляной кислоты (развѣ только бѣлую муть отъ выдѣленія сѣры).

**Употребленіе.** Чаще всего окисью висмута пользуются для превращенія сѣрнистыхъ соединений мышьяка въ соотвѣтствующія кислоты.

#### 40. Гипсовая вода.

**Приготовленіе.** Кристаллическій гипсъ ( $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) хорошо измельчается и настаивается съ водой въ теченіе сутокъ или двухъ при частомъ взбалтываніи, полученный прозрачный растворъ сохраняютъ въ закрытыхъ стеклянкахъ.

**Свойства.** Кристаллическій гипсъ представляетъ собой мягкій порошокъ, легко растирающійся, но трудно растворимый въ водѣ: 1 ч. гипса требуетъ для своего растворенія 430 ч. воды. Водный растворъ гипса, насыщенный при обыкновенной температурѣ, мутится при нагрѣваніи или отъ прибавленія виннаго спирта.

**Употребленіе.** Растворъ сѣрнокислаго кальція въ водѣ осаждаетъ изъ растворовъ солей барія и стронція (но не солей кальція) сѣрнокислыя соли. Поэтому этотъ реактивъ употребляется для отличія барія, стронція и кальція. Гипсовая вода служитъ также для открытія щавелевой и фосфорной кислоты.

#### 41. Глиноземъ (водный), $\text{Al}_2(\text{HO})_6$ .

**Приготовленіе.** Глиноземъ получается осажденіемъ изъ раствора квасцовъ амміакомъ. Жидкость сливаютъ съ осадка, осадокъ промываютъ водою сперва въ стаканѣ, а потомъ на фильтрѣ до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не будетъ давать мути ни отъ  $\text{AgNO}_3$ , ни отъ  $\text{BaCl}_2$  и не будетъ показывать щелочной реакціи. Сохраняется въ видѣ густой жижки въ закрытыхъ стеклянкахъ.

**Испытаніе.** Полученный вышесказаннымъ способомъ бѣлый студенистый осадокъ водной окиси алюминія растворяется въ азотной кислотѣ и испытывается хлористымъ баріемъ на сѣрнокислыя соли и азотнокислымъ серебромъ на хлоръ и соляную кислоту.

**Употребленіе.** Въ лабораторіяхъ сахарныхъ заводовъ онъ употребляется для освѣтленія мутныхъ сахарныхъ жидкостей..

## 42. Глицеринъ, $C_3H_5(OH)_3$ .

### Glycerinum.

**Приготовленіе.** Получается какъ побочный продуктъ въ стеариновомъ, мыловаренномъ и др. производствахъ.

**Свойства и испытаніе.** Химически чистый глицеринъ представляетъ густой, безцвѣтный и безъ запаха сиропъ, сладкій на вкусъ; уд. вѣсъ при  $15^{\circ}C$ . 1,27. Весьма гигроскопиченъ. Кипитъ при  $290^{\circ}$ . При продолжительномъ охлажденіи закристаллизовывается. Глицеринъ смѣшивается со спиртомъ и водой во всѣхъ пропорціяхъ, но почти нерастворимъ въ хлороформъ и сѣрномъ эфирѣ.

**Употребленіе.** Безводный и разбавленный водой глицеринъ примѣняется часто въ микроскопической техникѣ при обработкѣ тканей, бактерій и пр. для изслѣдованія и для сохраненія микроскопическихъ препаратовъ.

## 43. Глицеринъ-желатинъ.

**Приготовленіе.** 1 ч. желатина размачиваютъ въ 3 ч. воды съ прибавленіемъ 4 ч. глицерина.

**Употребленіе.** Глицеринъ-желатинъ примѣняется въ микроскопической техникѣ для задѣлки (сохраненія) микроскопическихъ препаратовъ, которые кладутся въ слегка нагрѣтую массу.

## 44. Горькая соль, $MgSO_4 + 7H_2O$ , Мол. в. 245,48.

### Magnesium sulfuricum.

**Приготовленіе.** Сѣрномagneзiальная соль, извѣстная подъ именемъ *горькой* или *англійской соли*, получается раствореніемъ магнезита ( $MgCO_3$ ) въ сѣрной кислотѣ. Растворъ процѣживается, упаривается до  $40^{\circ} V$ . и подвергается кристаллизаціи. *Лабораторный реактивъ готовится болышею частью изъ продажной горькой соли.* Если эта послѣдняя не совсѣмъ чиста, то ее перекристаллизовываютъ.

**Свойства.** Сѣрномagneзiальная соль кристаллизуется изъ водныхъ растворовъ, при обыкновенной температурѣ, въ прозрачныхъ, безцвѣтныхъ ромбическихъ призмахъ, содержащихъ 7 частицъ воды. Продажная соль имѣетъ форму мелкихъ игольчатыхъ кристалловъ. Горькая соль растворима въ водѣ, но не

растворяется въ спиртѣ. Прокаленная соль растворяется хуже обыкновенной, содержащей кристаллизационную воду.

100 ч. воды при 0° растворяютъ 26 ч. безводн. (прокал.) соли  
 » » » 40° » почти 45 ч. » » »  
 » » » 100° » » 74 ч. » » »  
 » » » 20° » » 125 ч. кристал. соли (съ 7H<sub>2</sub>O).

*Водные растворы показываютъ среднюю реакцію.* При 132° геряется 6 паевъ H<sub>2</sub>O; послѣдній пай выдѣляется только при 240°. MgSO<sub>4</sub> даетъ съ сѣрнокислыми солями щелочныхъ металловъ двойныя соли, напр. MgSO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6H<sub>2</sub>O. Обладаетъ слабительными свойствами и горькимъ вкусомъ. Растворы, содержащiе 1% соли не имѣютъ горькаго вкуса (*Flückiger*). Если всыпать 85 ч. порошкообразнаго сѣрнокислаго магнiя во 100 ч. воды при 11°, то температура понижается до +3°.

**Испытанiе.** Растворъ горькой соли, смѣшанный съ избыткомъ хлористаго аммонiя и небольшимъ количествомъ аммиака, долженъ давать отъ прибавленiя фосфорнокислаго натрiя бѣлый кристаллическiй осадокъ *фосфорнокислой аммиачномагнезiальной соли*. Азотнокислый барiй долженъ давать въ водныхъ растворахъ сѣрнокислаго магнiя *бѣлый осадокъ сѣрнокислаго барiя*, нерастворимый въ кислотахъ. Обѣ эти пробы укажутъ на то, что имѣешь дѣло съ MgSO<sub>4</sub>. Растворъ сѣрнокислой магнезiи не долженъ давать осадковъ: отъ сѣрнистаго водорода въ присутствiи уксусной кислоты (темное окрашиванiе жидкости или таковой же осадокъ обнаруживаютъ присутствiе *мнди* или *свинца*, а бѣлый осадокъ—присутствiе *цинка*) и сѣрнистаго аммонiя въ присутствiи избытка хлористаго аммонiя и небольшого количества аммиака (темное окрашиванiе можетъ образоваться отъ *жельза*\*) *мнди* и *свинца*, а бѣлая муть отъ *цинка*). Азотнокислое серебро, въ присутствiи азотной кислоты, не должно давать бѣлаго осадка или мути (*хлоръ и соляная кислота*). Желѣзистосинеродистое кали не должно давать синяго окрашиванiя (*жельзо*). Испытанiе на щелочи производится слѣдующимъ образомъ: небольшое количество горькой соли кипятятъ съ тройнымъ количествомъ углекислаго барiя (BaCO<sub>3</sub>) и воды, при этомъ долженъ получиться фильтрять, отъ котораго куркумовая бумага не бурѣетъ (см. *Elsner: Grundriss der pharmac. Chemie*, 1883 г., стр. 147). Если внести на ушкѣ платиновой проволоки немного горькой соли въ

\*) На желѣзо можно сдѣлать еще и другую пробу помощью раствора танина, причѣмъ долженъ образоваться черный осадокъ. Желѣзо содержится обыкновенно въ видѣ закиси. Для очищенiя MgSO<sub>4</sub> отъ Fe превращаютъ хлоромъ соль закиси въ соль окиси, которая и осаждается изъ раствора магнезiею, затѣмъ растворъ процѣживается и выпаривается до кристаллизацин.

несвѣтящееся пламя газовой горѣлки, то оно не должно окрашиваться въ желтый цвѣтъ (отсутствіе *сѣрниокислаго натрія*).

**Употребленіе.** Горькая соль почти исключительно употребляется для распознаванія фосфорной и мышьяковой кислотъ. Сѣрниокислый магній, въ присутствіи хлористаго аммонія и амміака, даетъ въ соляхъ мышьяковой кислоты бѣлый кристаллическій осадокъ *мышьяковоамміачномангезіальной соли*. Осадокъ мало растворимъ въ водѣ, легко растворяется въ кислотахъ.  $MgSO_4$  даетъ въ среднемъ растворѣ фосфорноокислой соли бѣлый осадокъ *фосфорноокислаго магнія*; въ присутствіи же хлористаго аммонія и амміака получается бѣлый кристаллическій осадокъ *фосфорноокислой амміачномангезіальной соли* ( $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$ ), растворимый нѣсколько въ водѣ, но совершенно не растворимый въ слабомъ водномъ амміакѣ; въ кислотахъ легко растворяется. Мангезіальноамміачныя соли фосфорной и мышьяковой кислотъ совершенно сходны между собою по свойствамъ. Для отличія той и другой растворяютъ испытуемую соль въ азотной кислотѣ, прибавляютъ азотноокислаго серебра и приливаютъ по каплямъ амміака. Соль фосфорной кислоты даетъ *желтый* осадокъ *фосфорносеребряной соли*; соль мышьяковой кислоты даетъ *бурый* осадокъ *мышьяковосеребряной соли* (подробности см. *Мениуткинъ*: Аналитическая химія).

**Продажная горькая соль** обыкновенно очень нечиста и имѣетъ сѣрый цвѣтъ, вслѣдствіе различныхъ примѣсей, главнымъ образомъ хлористыхъ соединеній. Въ продажныхъ препаратахъ очень часто содержатся также слѣды мышьяка.

#### 45. Двойная соль хлористаго натрія и хлористаго палладія, $2NaCl + PdCl_2$ .

**Приготовленіе.** Растворяютъ въ царской водкѣ 5 ч. палладія, къ раствору прибавляютъ 6 ч. чистаго хлористаго натрія и выпариваютъ эту смѣсь до-суха на водяной банѣ.

**Употребленіе.** Приготовленный такимъ образомъ буроватый растворъ представляетъ отличное средство для открытія и отдѣленія іода. Хлористый палладій производитъ даже и въ сильно разведенныхъ растворахъ іодистаго водорода и іодистыхъ металловъ *буроваточерный* осадокъ іодистаго палладія ( $PdJ_2$ ), растворяющійся немного въ соляныхъ растворахъ (поваренной соли, хлористомъ магніи и пр.), но вовсе почти нерастворимый въ разведенной холодной соляной или азотной кислотѣ.

46. Дистиллированная вода,  $H_2O$ , Мол. в. 17,96.

## Aqua destillata.

**Приготовление.** Обыкновенная колодезная вода перегоняется въ мѣдныхъ луженыхъ кубахъ, снабженныхъ шлемами и оловянными холодильниками. Охлажденный водяной паръ собирается въ особые приемники. Полученный такимъ образомъ перегонъ слѣдуетъ прокипятить для удаленія воздуха, растворившагося въ водѣ во время перегонки. Кромѣ воздуха такая вода можетъ содержать нѣкоторое количество органическихъ подмѣсей, для удаленія коихъ прибавляютъ къ водѣ раствора *хамелеона* до тѣхъ поръ, пока вся она получитъ слабо-розовый отливъ. Излишекъ хамелеона безвреденъ, потому что при слѣдующей перегонкѣ, которая ведется въ платиновой ретортѣ съ такимъ же холодильникомъ, онъ остается въ перегонномъ аппаратѣ (*Менделѣевъ*).

**Испытаніе.** Дистиллированная вода должна быть безцвѣтна, не имѣть ни запаха, ни вкуса и при выпариваніи въ платиновой чашечкѣ не должна давать никакого остатка. Она не должна измѣняться отъ *сурнистаго аммонія* (металлы) и мутиться отъ *известковой* или *баритовой воды* (угольная кислота). *Щавелевоаммиачная соль*, *хлористый барій* (послѣ прибавки соляной кислоты), *азотнокислое серебро* (послѣ прибавки азотной кислоты), *хлорная ртуть* (по прибавленіи небольшого количества углекислаго натрія) не должны производить измѣненія въ дистиллированной водѣ.

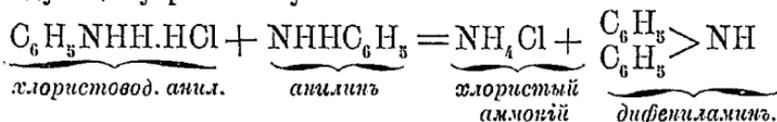
**Употребленіе.** Дистиллированная вода въ лабораторіяхъ служитъ растворяющимъ средствомъ для многихъ тѣлъ. Какъ реактивъ, вода служитъ для разложенія нѣкоторыхъ среднихъ солей, въ особенности для разложенія солей висмута и хлористой сурьмы. При дѣйствіи воды на среднія висмутовые соли выдѣляются нерастворимыя основныя соли. При дѣйствіи воды на азотнокислый висмутъ выдѣляется *творожистый* осадокъ основнаго азотнокислаго висмута. Хлористый висмутъ вполне осаждается водою, причемъ образуется *бѣлый* нерастворимый въ водѣ осадокъ *хлорокиси висмута* ( $BiOCl$ ).

Растворимыя среднія соли окиси сурьмы въ присутствіи большаго количества воды даютъ нерастворимыя основныя соли и кислые растворы съ небольшимъ содержаніемъ окиси сурьмы. Изъ солянокислаго раствора треххлористой сурьмы вода выдѣляетъ *бѣлый творожистый* осадокъ *хлорокиси сурьмы*, *растворимый въ виннокислотной кислотѣ* (отличіе отъ *хлорокиси висмута*).

## 47. Дифениламинъ, $(C_6H_5)_2NH$ , Мол. в. 168,65.

### Diphenylaminum.

**Приготовление.** Дифениламинъ получается при нагрѣваніи анилина съ хлористоводороднымъ анилиномъ. Реакція протекаетъ по слѣдующему равенству:



Дифениламинъ можно также получить нагрѣваніемъ смѣси анилина и фенола съ хлористымъ цинкомъ.

**Свойства.** Безцвѣтные кристаллы съ пріятнымъ запахомъ; темп. плавленія  $54^{\circ}$ ; темп. кипѣнія  $310^{\circ}$ ; въ водѣ почти нерастворимы, но хорошо растворяются въ спиртѣ и эфирѣ.

**Испытаніе.** При раствореніи 0,2 гр. дифениламина въ 2 к. с. разведенной (1:5) сѣрной кислоты и 20 к. с. концентрированной чистой сѣрной кислоты должна получиться вполне безцвѣтная жидкость.

**Употребленіе.** Въ технику служитъ матеріаломъ для приготовления очень многихъ красящихъ веществъ. Въ аналитической химіи растворъ дифениламина (0,5 гр.) въ крѣпкой химически-чистой сѣрной кислотѣ (100 к. с. кислоты и 20 к. с. воды) служитъ чувствительнымъ реактивомъ на азотнокислыя соединенія. При испытаніяхъ на азотнокислыя соединенія поступаютъ такъ: въ пробирку или бокаль наливаютъ сначала реактивъ и затѣмъ осторожно приливаютъ испытуемую жидкость такъ, чтобы она покрыла реактивъ. Въ мѣстѣ соприкосновенія этихъ двухъ растворовъ образуется спустя 1—2 минуты *свѣтлосинее кольцо*. Если испытуемая жидкость очень слабая, то ее предварительно слѣдуетъ нѣсколько сгустить и затѣмъ прилить къ раствору. Дифениламинъ употребляется также и въ микроскопической технику для открытія азотнокислыхъ солей.

**Продажный дифениламинъ.** Очень часто попадаются нечистые препараты, растворяющіеся въ сѣрной кислотѣ съ сильнымъ желтымъ окрашиваніемъ

## 48. Желѣзистосинеродистый калий или желтая кровяная соль $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ , Мол. в. 421,76.

### Ferro-Kalium cyanatum, Ferrocyankalium.

**Приготовление.** Желтая кровяная соль получается теперь въ громадныхъ количествахъ изъ такъ называемой *ляминговой массы*

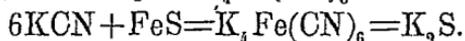
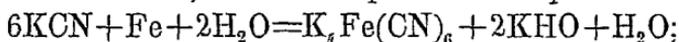
(смѣси), служащей на газовыхъ заводахъ для очистки свѣтлительнаго газа и состоящей изъ желѣзнаго купороса, извести и опилокъ, или, что теперь чаще, просто изъ смоченной водой окиси желѣза; послѣ продолжительной службы масса эта теряетъ свою способность очищать газъ, такъ какъ окись желѣза отъ дѣйствія цианистыхъ соединенийъ газа превращается въ соли желѣзисто-синеродистой кислоты. Массу обрабатываютъ крѣпкимъ растворомъ щелочи (ѣдкимъ кали) и она сразу изъ черноватой превращается въ красноватую, затѣмъ выщелачивается желѣзисто-синеродистый калий, который перекристаллизовывается.

Въ прежнее время желтая кровяная соль получалась фабричнымъ путемъ сплавленіемъ въ желѣзныхъ тигляхъ (или сковородахъ) обугленныхъ, азотистыхъ животныхъ отбросовъ (кровь, рога, копыта, обрѣзки кожи, шерсть и проч.) съ желѣзомъ (ломъ или опилки) и поташомъ. При сплавленіи происходитъ слѣдующая реакція: углеродъ и азотъ органическихъ веществъ соединяются съ калиемъ поташа и образуютъ синеродистый калий (KCN), а сѣра органическихъ веществъ даетъ съ желѣзомъ сѣрнистое желѣзо (FeS). При выщелачиваніи сплава водою происходитъ взаимный обмѣнъ между синеродистымъ калиемъ и сѣрнистымъ желѣзомъ. Реакція идетъ согласно слѣдующему уравненію:

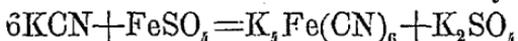


Полученный растворъ процѣживается и упаривается до кристаллизаціи.

Въ лабораторіяхъ желтая кровяная соль можетъ быть получена нагрѣваніемъ воднаго раствора синеродистаго калия съ желѣзными опилками, или съ порошкомъ сѣрнистаго желѣза:



При дѣйствіи цианистаго калия на желѣзный купоросъ:



образуется сначала цианистое желѣзо, которое съ избыткомъ цианистаго калия даетъ желтую соль.

Лабораторный реактивъ чаще всего готовится изъ продажной соли, для каковой цѣли эта послѣдняя перекристаллизовывается.

**Свойства.** Желтая кровяная соль кристаллизуется въ свѣтло-желтыхъ квадратныхъ табличкахъ, которыя при нагрѣваніи (100°C.) теряютъ кристаллизационную воду и бѣлѣютъ; при доступѣ воздуха не расплываются. *Въ спирту не растворяются, но растворимы въ водѣ:*

100 ч. воды растворяют по *Wallace*.

°С.	% соли.	Уд. вѣсь.	°С.	% соли.	Уд. вѣсь.
4,44	33	1,151	37,8	58,8	1,225
10	36	1,164	100	77,5	1,250
15,5	40,8	1,178	104,4	82,6	1,265

*Соль эта имѣетъ горькій вкусъ и совершенно неядовита.* Изъ растворовъ желтой кровяной соли ни амміакъ, ни сѣрнистый водородъ, ни танинъ не осаждаютъ желѣза. Концентрированная сѣрная кислота при нагреваніи разлагаетъ желтую кровяную соль, выдѣляя окись углерода. Слабая сѣрная кислота выдѣляетъ синильную кислоту. При нагреваніи съ сѣрою и поташомъ получается роданистый калий (KCNS). При пропусканіи хлора въ водный растворъ желѣзистосинеродистаго калия получается *красная кровяная соль*. Въ водномъ растворѣ желтая кровяная соль разлагается соляной кислотой, причемъ образуется *желѣзистосинеродистоводородная кислота* ( $H_4FeC_6N_6$ ) и хлористый калий. Сѣрная кислота также выдѣляетъ изъ раствора желтой соли— $H_4Fe(CN)_6$ , представляющуюся въ видѣ бѣлыхъ, легко растворимыхъ въ водѣ чешуекъ.

**Испытаніе.** При приливаніи къ раствору желтой соли (1 : 20) нѣсколькихъ капель соляной кислоты и хлористаго барія не должно происходить измѣненія—*реакція на сѣрную кислоту; на хлористый калий* испытываютъ такъ: плавятъ нѣкоторое время 0,5 гр. желтой соли съ 1 гр. чистой селитры въ фарфоровомъ тиглѣ, массу выщелачиваютъ водой, подкисляютъ азотной кислотой и пробуютъ азотнокислымъ серебромъ; *присутствіе солей натрія* обнаруживается слѣдующимъ образомъ: растворъ желтой соли подкисляютъ соляной кислотой и приливаютъ избытокъ хлорнаго желѣза ( $Fe_2Cl_6$ ), затѣмъ фильтруютъ, къ фильтрату приливаютъ амміака, вновь фильтруютъ и въ растворѣ обычнымъ путемъ—дѣйствіемъ пиросурьмянокислаго калия,  $K_2H_2Sb_2O_7$ —открываютъ натрій.

**Количественное опредѣленіе** содержанія желтой соли въ испытуемомъ препаратѣ. Опредѣленіе это основано на отношеніи подкисленнаго соляной кислотой раствора желтой соли къ хамелеону. *Naen* и *Fresenius* совѣтуютъ сначала установить титръ хамелеона растворомъ химически-чистой желтой соли, содержащимъ 10 гр. соли въ одномъ литрѣ. Приливаютъ 10 к. с.

такого раствора желтой соли въ бѣлую фарфоровую чашку, разбавляютъ 250 к. с. воды, подкисляютъ соляной кислотой и затѣмъ приливаютъ раствора хамелеона до тѣхъ поръ, пока жидкость окрасится въ цвѣтъ хамелеона. Предположимъ, что для этого понадобилось 50 к. с. хамелеона, то, слѣдовательно, имъ соотвѣтствуетъ 0,1 гр. желтой соли, или 1 к. с. хамелеона=0,002 гр. желтой соли. Установивши такимъ образомъ титръ хамелеона имъ титруютъ испытуемую соль. Конечно, можно титръ хамелеона установить по *Мору* желѣзной проволокой и тогда содержаніе желтой соли будетъ равняться  $\text{Fe} \times 7,546$ .

Относительно технического изслѣдованія желтой соли см. *Lunge*: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

Удѣльный вѣсъ раствора желѣзистосинеродистаго калия при 15°.

Уд. вѣсъ.	Проп. $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$ + $3\text{H}_2\text{O}$	Проп. $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$	Уд. вѣсъ.	Проп. $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$ + $3\text{H}_2\text{O}$	Проп. $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$
1.0058	1	0.872	1.0669	11	9.592
1.0116	2	1.744	1.0734	12	10.464
1.0175	3	2.616	1.0800	13	11.336
1.0234	4	3.488	1.0866	14	12.208
1.0295	5	4.360	1.0932	15	13.080
1.0356	6	5.232	1.0999	16	13.952
1.0417	7	6.104	1.1067	17	14.824
1.0479	8	6.976	1.1136	18	15.696
1.0542	9	7.848	1.1205	19	16.568
1.0605	10	8.720	1.1275	20	17.440

**Употребленіе.** Желтая соль является очень чувствительнымъ реактивомъ для солей многихъ металловъ. Съ солями цинка, кадмія, свинца, сурьмы, олова, серебра, золота и закиси мѣди желтая соль даетъ *бѣлые осадки*; съ солями окиси мѣди, урана, титана и молибдена—*краснобурые*; съ солями никкеля, кобальта и хрома—*зеленые*; съ солями закиси желѣза—*бѣлый осадокъ*, синѣющій черезъ нѣкоторое время; съ солями окиси желѣза—синій характерный осадокъ—*берлинская лазурь*.  $4\text{FeCl}_3 +$

+3K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>=12KCl+Fe<sub>4</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. Реакція на соли окиси желѣза очень чувствительная, и реактивъ по каплямъ прибавляется къ испытываемой жидкости.

При слѣдахъ окиси желѣза образуется сначала зеленая жидкость, переходящая понемногу въ синій осадокъ. Берлинская лазурь нѣсколько растворима въ желтой соли. Нужно здѣсь замѣтить, что обычнымъ путемъ открыть желѣзо въ желтой и въ красной соляхъ нельзя, и принятые реактивы на желѣзо обнаруживаютъ его только, по разрушеніи этихъ солей, напр., крѣпкой сѣрной кислотой.

**Продажная желтая соль.** Лучшие сорта обыкновенно содержать 99% соли; имѣются указанія на присутствіе въ нѣкоторыхъ сортахъ желтой соли большого количества сѣрной кислоты (*Отто* нашель 14%) и солей натрія (*Blum: Z. f. analyt. Chemie* 1891, стр. 284).

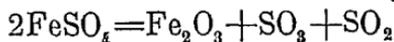
#### 49. Желѣзный купоросъ, FeSO<sub>4</sub>+7H<sub>2</sub>O, Мол. в. 277,42.

##### Ferrum sulfuricum.

**Приготовление.** Желѣзный купоросъ готовится слѣдующимъ образомъ: куски стараго нержаваго желѣза, желѣзные гвозди или проволока обливаются въ глиняномъ сосудѣ слабой сѣрной кислотой. Сосудъ ставится въ теплое мѣсто или подогревается, пока прекратится выдѣленіе водорода (работа ведется подъ тягой). Полученный растворъ сливается въ помѣстительный сосудъ при помощи сифона, процеживается, фильтратъ упариваютъ въ фарфоровой чашкѣ до 31°B., прибавляютъ къ нему нѣсколько капель разведенной сѣрной кислоты и даютъ охладиться. Получающіеся при этомъ зеленые кристаллы сѣрножелѣзистой соли промываются водою, подкисленною сѣрною кислотою, и высушиваются.

Происходящая при этомъ реакція выражается слѣдующимъ равенствомъ: Fe+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=FeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>. Желѣзный купоросъ готовится также раствореніемъ сѣрнистаго желѣза въ разведенной сѣрной кислотѣ: FeS+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=FeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S.

**Свойства.** Желѣзный купоросъ кристаллизуется въ зеленыхъ ромбическихъ призмахъ, обладающихъ вязущимъ вкусомъ. При нагрѣваніи легко теряетъ 6 ч. воды, послѣдняя же частица кристаллизаціонной воды выдѣляется только при 300°. Безводная соль бѣлаго цвѣта и отъ дѣйствія воды снова зеленѣетъ. При накаливаніи желѣзный купоросъ разлагается:



Въ обыкновенномъ видѣ FeSO<sub>4</sub> бурѣетъ, переходя отчасти

въ соль окиси желѣза и поглощая притомъ кислородъ. Побурѣвшій купоросъ не совсѣмъ растворимъ въ водѣ. Для очищенія такого измѣнившагося желѣзнаго купороса отъ соединеній окиси прибавляютъ къ нему нѣсколько сѣрной кислоты и желѣза и смѣсь кипятятъ; при этомъ вся масса принимаетъ чистый зеленый цвѣтъ. Желѣзный купоросъ легко растворяется въ водѣ, нерастворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. 100 ч. воды растворяютъ кристаллической соли: при 10°—61 ч.; при 15°—70 ч.; при 100°—330 частей. Растворъ химически-чистой сѣрно-желѣзистой соли почти безцвѣтенъ и имѣетъ *слабокислую реакцию*. Желѣзный купоросъ сохраняется въ плотно закупоренныхъ стеклянныхъ сосудахъ. Желѣзный купоросъ легко окисляется и потому часто является хорошимъ возстановителемъ, обладаетъ свойствомъ давать двойныя соли, изъ которыхъ особенно заслуживаетъ вниманія *желѣзистоаммиачная соль*,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , которая болѣе постоянна чѣмъ желѣзный купоросъ и поэтому можетъ съ успѣхомъ примѣняться въ объемномъ анализѣ.

Уд. вѣсь.	Проп. $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	Уд. вѣсь.	Проп. $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
1.011	2	1.082	15
1.021	4	1.112	20
1.032	6	1.143	25
1.043	8	1.174	30
1.054	10	1.206	35
1.065	12	1.239	40

**Испытаніе.** 2 гр. желѣзнаго купороса растворяются въ водѣ окисляются при кипяченіи съ азотной и соляной кислотами и осаждаются избыткомъ амміака; фильтруютъ; къ одной части фильтрата прибавляютъ сѣрнистаго аммонія (не должно быть измѣненія—*отсутствіе Zn и Mn*); другая часть, по насыщеніи уксусной кислотой и прибавленіи желѣзистосинеродистой соли ( $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ), не должна давать реакціи *на мѣдь*.

5 гр. препарата растворяютъ въ водѣ, окисляютъ азотной и соляной кислотами, осаждаютъ амміакомъ, фильтруютъ, фильтратъ выпаривается—*не должно быть остатка*.

Свѣжеприготовленный растворъ желѣзнаго купороса (1 : 20) долженъ быть прозрачнымъ и очень слабо дѣйствовать на синюю лакмусовую бумажку (*отсутствіе свободныхъ кислотъ*).

**Количественное опредѣленіе** содержанія въ препаратѣ

$\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Растворяютъ 1 гр. препарата въ дистиллированной, только что прокипяченной водѣ, прибавляютъ разведенной сѣрной кислоты и титруютъ хамелеономъ до появленія не исчезающаго слабо розоваго окрашиванія.

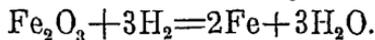
**Употребленіе.** Желѣзный купоросъ примѣняется, какъ реактивъ на азотную кислоту, цианъ и золото; въ лабораторіяхъ изъ него готовятъ желѣзистоамміачную соль; въ технику онъ примѣняется въ крашеніи, при приготовленіи чернилъ и пр. \*).

**Продажный желѣзный купоросъ.** Кромѣ чистаго хорошаго препарата существуетъ въ продажѣ неочищенный желѣзный купоросъ, содержащій примѣси марганца, цинка, мѣди и иногда мышьяка.

## 50. Желѣзо, Fe, Ат. в. 55,88.

### *Ferrum metallicum.*

**Приготовленіе.** Химически-чистое желѣзо получается возстановленіемъ водородомъ окиси желѣза или хлористаго желѣза, и продается подъ названіемъ *Ferrum hydrogenio reductum*. Окись желѣза, полученную осажденіемъ амміакомъ, прокаливаютъ въ струѣ чистаго водорода при довольно высокой температурѣ; возстановленіе идетъ по слѣдующему уравненію:



Если температура не очень высока, то возстановленіе не идетъ до конца и получается черный порошокъ закиси желѣза ( $\text{FeO}$ ). При болѣе высокой температурѣ окись желѣза совершенно возстановляется и получается сѣрый порошокъ чистаго металлическаго желѣза; его можно сплавить въ пламени гремучаго газа.

*Stahtschmidt* рекомендуетъ возстановлять водородомъ соединеніе желѣза съ азотомъ (имѣющее, вѣроятно, формулу  $\text{Fe}_2\text{N}$ ) \*\*). Послѣднее легко получается при нагрѣваніи смѣси окиси желѣза и угля въ струѣ азота или одной окиси желѣза въ струѣ водорода и азота. Для полученія азотистаго желѣза ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) предлагаютъ также пропускать сухой амміакъ надъ сухимъ

\*) Водный растворъ  $\text{FeSO}_4$  употребляется въ микроскопической технику, какъ реактивъ на дубильныя вещества. Капля желѣзнаго купороса, положенная на разрѣзъ ткани вызываетъ, въ присутствіи дубильныхъ веществъ, *чертильно-синее* или *чертильно-зеленое* окрашиваніе.

\*\*) Соединеніе это ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) легко возстановляется водородомъ при сравнительно невысокой температурѣ.

порошкомъ хлористаго желѣза сначала при обыкновенной температурѣ, а затѣмъ при сильномъ нагрѣваніи.

**Свойства.** Химически - чистое желѣзо (именно, полученное возстановленіемъ  $Fe_2N$ ) серебристаго, сѣровато-бѣлаго цвѣта; уд. в. 6,03; темп. пл. около  $1587^{\circ}$ . Желѣзо, полученное другими способами имѣеть нѣсколько большій уд. в. отъ (7,5—7,9) и темп. его плавленія лежитъ около  $1500^{\circ}$ , слѣдовательно, выше температуры плавленія серебра и золота, но ниже температуры плавленія платины. На воздухѣ желѣзо легко ржавѣеть, т. е. окисляется; въ совершенно сухой атмосферѣ желѣзо не измѣняется. Желѣзо, въ видѣ порошка, способно горѣть на воздухѣ, въ сплошномъ видѣ горитъ только въ атмосферѣ кислорода.

**Испытаніе.** 1) Порошокъ, полученный возстановленіемъ водородомъ (*Ferrum hydrogenio reductum*), испытывается на присутствіе мышьяка и сѣры: растворяютъ желѣзный порошокъ въ соляной кислотѣ и нерастворимый осадокъ испытывается на мышьякъ. Для открытія мышьяка *Sauttermeister* предлагаетъ пользоваться аппаратомъ *Марша*; подробности см. Chem. Z. 1891, стр. 1021. Для открытія сѣры желѣзный порошокъ также растворяютъ въ HCl и выдѣляющійся водородъ испытываютъ на присутствіе сѣроводорода; см. употребленіе цинка.

2) Для испытанія чистоты желѣзной проволоки опредѣляютъ всѣ находящіяся въ ней примѣси (фосфоръ, кремній, углеродъ и марганецъ) и по разности опредѣляютъ количество желѣза. Можно также опредѣлить желѣзо, пользуясь растворомъ хамелеона, титръ котораго установленъ посредствомъ желѣза, полученнаго электролизомъ по *Классену*. Въ желѣзной проволоцѣ, служащей для аналитическихъ цѣлей должно содержаться не меньше  $99,6\%$  желѣза.

3) *Ferrum pulveratum* долженъ содержать не меньше  $98\%$  желѣза; испытывается также, какъ цинковая пыль (см. цинкъ).

**Употребленіе.** Въ аналитической химіи (и въ химической технологіи) желѣзо имѣеть обширное примѣненіе вслѣдствіе его свойства выдѣлять металлы изъ растворовъ многихъ солей. Оно очень легко осаждаетъ мѣдь изъ мѣднаго купороса и серебро изъ азотнокислаго серебра; при накаливаніи съ кинуварью желѣзо выдѣляетъ ртуть:  $HgS + Fe = FeS + Hg$ . При анализѣ употребляются: 1) *Ferrum hydrogenio reductum* (желѣзный порошокъ, получ. возстановленіемъ водородомъ) употребляется при количественномъ опредѣленіи сѣры въ нерастворимыхъ сѣрнистыхъ соединеніяхъ (*Treadwell: Z. f. Chem. Indu-*

strie 1891, стр. 491); разумеется, что для этой цѣли оно само не должно содержать сѣры.

2) *Желѣзная проволока* применяется для установленія титрахамелеона.

3) *Ferrum pulveratum* (желѣзный порошокъ, мелкій, тяжелый и блестящій) употребляется при опредѣленіяхъ азотной кислоты; см. также *Chemische Industrie* 1892, стр. 90.

**Продажное желѣзо.** Въ продажѣ имѣется специально приготовленная для анализа желѣзная проволока; продажный *Ferrum hydrogenio reductum* рѣдко удовлетворяетъ своему назначенію. *Ferrum pulveratum* встрѣчается въ продажѣ въ довольно ч. в.

## 51. Желѣзосинеродистый калий, или красная кровяная соль, или соль Гмелина, $K_3Fe(CN)_6$ , Мол. в. 657,70.

### Ferri-Kalium cyanatum, Ferricyankalium.

**Приготовление** \*). Въ растворъ 1 ч. желтой кровяной соли въ 10 ч. воды пропускаютъ, при частомъ помѣшиваніи, хлоръ \*\*) до тѣхъ поръ, пока вся жидкость получить *темно-красный цвѣтъ* и проба ея не будетъ давать синяго окрашиванія съ хлорнымъ желѣзомъ, а окрасить это послѣднее въ бурый цвѣтъ. Жидкость процѣживаютъ и выпариваютъ до кристаллизаціи.

**Свойства.** Кристаллизуется въ темно-красныхъ, ромбическихъ призмахъ; красная соль легко растворима въ водѣ \*\*\*); въ 100 частяхъ воды растворяется при 10°—37 ч. соли, а при 100°—78 ч.; *въ спирту нерастворима*. При дѣйствіи крѣпкой соляной кислоты выдѣляется желѣзосинеродистая кислота— $H_3Fe(CN)_6$ —въ видѣ кристалловъ, легко разлагающихся и растворимыхъ въ водѣ и спиртѣ. Съ солями окиси желѣза красная соль даетъ растворимое *синеродистое желѣзо*,  $Fe_2(CN)_6$ , отчего жидкость бурѣетъ; съ солями закиси—*синій осадокъ* (турбульнская лазурь); см. употребленіе.

**Испытаніе.** *На присутствіе желтой соли* пробуютъ хлорнымъ желѣзомъ; *на остальныя примѣси* см. желѣзистосинеродистый калий.

**Количественное опредѣленіе** содержанія красной соли въ испытуемомъ препаратѣ лучше всего производить по слѣдующему методу: дѣйствуютъ перекисью водорода въ щелочномъ ра-

\*) *Elsner*: Grundriss der pharmaceut. Chemie, 1888, стр. 91.

\*\*) Реакція идетъ по слѣдующему уравненію:  $2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl$ .

\*\*\*) Водный растворъ красной соли показываетъ *среднюю реакцію*.

створѣ на красную соль и измѣряютъ количество выдѣляющагося при этомъ кислорода:  $2K_3Fe(CN)_6 + 12KOH + H_2O_2 = 2K_4Fe(CN)_6 + 2H_2O + O_2$ . Каждый к. с. кислорода при  $0^\circ$  и 760 мм. давления соотвѣтствуетъ 0,029447 красной соли (см. *Quincke: Z. f. analyt. Chemie* 1892, 1ff и 436 ff; см. также. *Vauquelin: Z. f. angew. Chemie* 1892, стр. 113).

Препаратъ долженъ содержать не менѣе 99,6% красной соли; для количественнаго опредѣленія можно также прибѣгнуть къ обходному способу, т. е. опредѣлить всѣ примѣси и по разности вычислить содержаніе соли; на нѣкоторыхъ заводахъ этотъ способъ употребляется.

Удѣльный вѣсъ раствора желѣзосинеродистаго калия при  $15^\circ$ :

Уд. вѣсъ.	Проп. $K^3Fe(CN)^6$	Уд. вѣсъ.	Проп. $K^3Fe(CN)^6$	Уд. вѣсъ.	Проп. $K^3Fe(CN)^6$
1.0051	1	1.0426	8	1.1139	20
1.0103	2	1.0482	9	1.1266	22
1.0155	3	1.0538	10	1.1396	24
1.0208	4	1.0653	12	1.1529	26
1.0261	5	1.0771	14	1.1664	28
1.0315	6	1.0891	16	1.1802	30
1.0370	7	1.1014	18		

**Употребленіе.** Примѣняется главнымъ образомъ какъ реактивъ на соли закиси желѣза съ которыми красная соль даетъ характерный *синій осадокъ*—турнбульскую лазурь— $Fe_3(Fe(CN)_6)_2$ , соединеніе, какъ по свойствамъ, такъ и по составу близкое къ берлинской лазури; см. желѣзистосинеродистый калий.

Красная соль примѣняется еще для отдѣленія алкалоидовъ (*Plugge: Arch. d. Pharm.* 1887, стр. 343), въ газовомъ анализѣ (*Quincke: Z. f. analyt. Chemie* 1892, 1ff.) и въ объемномъ анализѣ для опредѣленія различн. металловъ (*Chem.-Z.* 1891, стр. 1491).

Сохранять красную соль необходимо въ темныхъ стеклянкахъ. *Luscow* совѣтуетъ даже при титрованіи красной солью примѣнять бюретки изъ коричневаго стекла.

**Продажный желѣзосинеродистый калий** при раствореніи въ водѣ даетъ часто не вполне прозрачную жидкость и содержитъ желтую соль, иногда и сульфаты; нужно всегда пробовать на присутствіе хлористыхъ соединеній (см. приготовленіе).

Техническій желѣзосинеродистый калий содержитъ до 99% красной соли.

## 52. Известковая вода, $Ca(OH)_2$ .

**Приготовленіе.** Известковая вода получается настаиваніемъ въ теченіе нѣкотораго времени *гашеной извести* въ холодной

дистиллированной водѣ. Жидкости даютъ отстояться, сливаютъ ее съ осадка и сохраняютъ въ хорошо закупоренныхъ стеклянкахъ.

*Гашеную известь* получаютъ, обливая куски жженой извести равнымъ по вѣсу количествомъ воды. Соединеніе извести съ водою происходитъ скоро и сопровождается отдѣленіемъ весьма большаго количества тепла (температура при гашеніи извести повышается до  $400^{\circ}$ ). При этомъ известь разбухаетъ, вздувается, изъ массы выдѣляются пары воды и наконецъ она распадается въ бѣлый порошокъ, состоящій изъ водной окиси кальція  $[\text{Ca}(\text{HO})_2]$  и извѣстный подъ именемъ *гашеной извести*. Полученный такимъ образомъ порошокъ сохраняется въ плотно закрытомъ сосудѣ.

**Свойства.** Гашеная известь растворяется въ 730 ч. холодной воды и только въ 1300 ч. горячей воды. Растворъ, называемый *известковою водою*, имѣетъ *щелочную реакцію*. На воздухѣ известковая вода мутнѣетъ вслѣдствіе поглощенія углекислоты. Если известковая вода должна быть свободна отъ малѣйшихъ примѣсей щелочей, стронціана и барита, которые почти всегда находятся въ гашеной извести, то сливаютъ первые 3—4 раствора и употребляютъ только остальные. При смѣшеніи гашеной извести съ небольшимъ количествомъ воды образуется тѣстообразная масса, извѣстная въ общезитіи подъ именемъ *известки*. Если взболтать немного *известки* съ такимъ количествомъ воды, чтобы образовалась молочная жидкость, то полученный растворъ будетъ называться *известковымъ молокомъ*. Если дать отстояться известковому молоку въ теченіе нѣкотораго времени, то вся известка осядетъ на дно; прозрачный растворъ, стоящій надъ осадкомъ, и называется *известковою водою*.

**Испытаніе.** Известковая вода должна окрашивать куркумовую бумагу въ темнокоричневый цвѣтъ и давать не слишкомъ малый осадокъ съ растворомъ углекислаго натрія. Если она не имѣетъ этихъ свойствъ, что происходитъ, когда  $\text{Ca}(\text{HO})_2$  находится въ соприкосновеніи съ воздухомъ, то такой реактивъ не годится для употребленія.

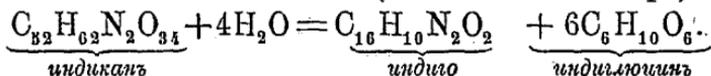
**Употребленіе.** Известковая вода служитъ въ лабораторіяхъ для открытія угольной кислоты и для отличія виннокаменной кислоты отъ лимонной по той причинѣ, что она въ растворахъ среднихъ виннокислыхъ солей и свободной виннокаменной кислоты (если известковая вода прибавлена въ избыткѣ) *дастъ на холоду бѣлый осадокъ виннокаменнокислой извести*. Если же къ водному раствору лимонной кислоты прибавить известковой воды до щелочной реакціи, то при обыкновенной

температурѣ осадка не происходитъ, но при кипяченіи образуется бѣлый осадокъ (вѣрнѣе—мутъ) *лимоннокислой извести*, которая при охлажденіи раствора снова большею частью исчезаетъ вполне или почти вполне.

### 53. Индиго, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ .

#### Indigo.

**Приготовленіе.** Получается изъ различныхъ видовъ семейства *Indigofera*, въ которыхъ индиго находится въ большихъ количествахъ; встрѣчается оно также въ вайдѣ (*Isatis tinctoria*), въ *Nerium tinctorium*, *Polygonum tinctorium* и др. Въ растеніяхъ индиго находится не въ готовомъ видѣ, но образуется при дѣйствіи воздуха на свѣжевыжатый сокъ ихъ. Индиговья растенія по *Шуку* содержатъ глюкозидъ *индиканъ*, который, при броженіи, или отъ дѣйствія крѣпкихъ кислотъ, распадается на *индиго* и *индиголинъ* (особый видъ сахара).



**Свойства.** Продажное индиго, кромѣ главной своей составной части, синяго красящаго вещества,—индиготина ( $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ), содержитъ также *бурое и красное индиго*, *индиговый клей* и *примѣсь минеральныхъ веществъ* (мѣлъ, песокъ, окись желѣза, квасцы, гумми, крахмалъ, берлинскую лазурь и др.). Достоинство индиго обуславливается содержаніемъ въ немъ индиготина, которое колеблется отъ 20 до 80% (въ среднемъ около 40—50%).

Индиго представляетъ темно-синій порошокъ съ мѣднымъ отливомъ, возгоняется въ видѣ мѣдно-красныхъ призмъ; на водѣ индиго должно плавать, измельченное оно должно суспендироваться въ водѣ и не давать землястаго или песчанаго осадка; при быстромъ нагреваніи индиго выдѣляетъ пары пурпурнаго цвѣта, при сжиганіи оно должно оставлять очень небольшое количество бѣлой золы.

Въ большинствѣ растворителей (водѣ, спиртѣ, эфирѣ, разбавленныхъ щелочахъ и кислотахъ) индиго нерастворимо; растворяется въ анилинѣ (*синимъ цвѣтомъ*), хлороформѣ, бензолѣ, нитробензолѣ, въ кипящемъ скипидарѣ и др.; въ парафинѣ растворяется краснымъ цвѣтомъ. Въ крѣпкой или дымящейся сѣрной кислотѣ индиго, при нагреваніи, растворяется съ образованіемъ индиго-моно-и ди-сульфоновыхъ кислотъ.

**Испытаніе.** Для опредѣленія достоинства индиго опредѣляютъ въ немъ содержаніе воды, высушиваніемъ при 100° взятой

навѣски; потеря въ вѣсѣ не должна быть болѣе 7% (обыкновенно 3—7%). Для опредѣленія количества минеральныхъ веществъ сжигаютъ 1 гр. высушеннаго индиго въ платиновомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ количество золы; содержаніе золы выше 10% указываетъ на фальсификацію индиго минеральными примѣсями. Для опредѣленія содержанія синяго красящаго вещества (индиготина) въ продажномъ индиго предложено чрезвычайно много различныхъ методовъ. Наиболѣе употребительные изъ нихъ основаны на извлеченіи индиготина различными растворителями (анилиномъ и нитробензономъ)\*).

**Употребленіе.** Индиго употребляется при анализѣ для приготовленія индиговаго раствора, который готовится слѣдующимъ образомъ: берутъ 4—6 ч. дымящейся (нордгаузенской) сѣрной кислоты и прибавляютъ къ ней небольшими порціями 1 ч. мелкоистолченнаго индиготина, при постоянномъ размѣшиваніи жидкости. Кислота окрашивается сначала въ буроватый цвѣтъ, но потомъ становится темносинею. Слѣдуетъ избѣгать высокой температуры, потому что она разрушаетъ часть синяго красящаго начала. Когда внесено будетъ все количество индиготина, накрываютъ сосудъ крышкою и держатъ смѣсь около 3-хъ сутокъ при температурѣ 40—50°C. По прошествіи этого времени разводятъ растворъ 20 ч. воды, размѣшиваютъ, процѣживаютъ и сохраняютъ его въ стеклянныхъ бутылочкахъ съ притертыми пробками. Отъ дѣйствія азотной кислоты (при нагрѣваніи) индиготинъ окисляется, при чемъ получается продуктъ окисленія желтаго цвѣта (*изатинъ*); *поэтому индиговый растворъ употребляется для открытія азотной кислоты.* Присутствіе азотной кислоты узнается слѣдующимъ образомъ: 5 к. с. испытуемаго раствора вливаются въ пробирку, куда прибавляютъ также 10 к. с. крѣпкой сѣрной кислоты и индиговаго раствора и взбалтываютъ. Если тотчасъ или черезъ 1—2 минуты *происходитъ обезцвѣчиваніе, вѣрнѣе сказать, окрашиваніе въ желтый цвѣтъ,* то это указываетъ на присутствіе свободной азотной кислоты.

Индиговый растворъ годится также для опредѣленія хлорноватой кислоты и свободного хлора. Если растворъ хлорноватокислой соли окрасить индиговымъ растворомъ въ свѣтлосиній цвѣтъ, подлить затѣмъ немного разведенной сѣрной кислоты и прибавить осторожно раствора сѣрнистоокислаго натрія, то тотчасъ же *происходитъ обезцвѣчиваніе индиго.* Свободный хлоръ обезцвѣчиваетъ бумагу, смоченную растворомъ индиго.

\* Техническое испытаніе индиго см. *Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, т. III, стр. 983.

**Продажное индиго.** Изъ всѣхъ продажныхъ сортовъ самый лучший это яванское индиго, въ немъ сравнительно очень мало органическихъ примѣсей; по *Wöschel*'у оно содержитъ около 74% индиготина; тѣмъ индиго мягче и легче разламывается, тѣмъ оно обыкновенно лучше.

### 54. Индикаторы.

Наиболѣе важные индикаторы рассмотрѣны нами въ этой книгѣ подробно. \*) Здѣсь мы ограничимся приведеніемъ слѣдующихъ 3-хъ таблицъ.

#### I. Таблица Томсона \*\*),

показывающая степень пригодности лакмуса, фенолфталеина и метилоранжа при титрованіи различныхъ кислотъ. Цифры 1 и 2 показываютъ число атомовъ водорода, замѣщаемыхъ въ кислотѣ натріемъ или калиемъ въ моментъ образованія нейтральной соли, черта — непригодность индикатора.

К И С Л О Т Ы.	Метилоранжъ на холоду.	Фенолфта-ленъ на холоду.	Фенолфта-ленъ при нагреваніи.	Лакмусъ на холоду.	Лакмусъ при нагреваніи.
Сѣрная ( $H_2SO_4$ ) . . . . .	2	2	2	2	2
Соляная ( $HCl$ ) . . . . .	1	1	1	1	1
Азотная ( $HNO_3$ ) . . . . .	1	1	1	1	1
Сѣрноватистая ( $H_2S_2O_3$ ) . . . . .	2	2	2	2	2
Углеродная ( $H_2CO_3$ ) . . . . .	0	1	0	—	0
		(разб.)			
Сѣрнистая ( $H_2SO_3$ ) . . . . .	1	2	—	—	—
Фосфорная ( $H_3PO_4$ ) . . . . .	1	2	—	—	—
Мышьяковая ( $H_3AsO_4$ ) . . . . .	1	2	—	—	—
Мышьяковистая ( $HAsO_2$ ) . . . . .	0	—	—	0	0
Азотистая ( $HNO_2$ ) . . . . .	И. разр.	1	—	1	—
Кремневая ( $H_4SiO_4$ ) . . . . .	0	—	—	0	0
Борная ( $H_3BO_3$ ) . . . . .	0	—	—	—	—
Хромовая ( $H_2CrO_4$ ) . . . . .	1	2	2	—	—
Щавелевая ( $H_2C_2O_4$ ) . . . . .	—	2	2	2	2
Уксусная ( $HC_2H_3O_2$ ) . . . . .	—	1	—	1	—
Масляная ( $HC_4H_7O_2$ ) . . . . .	—	1	—	1	—
Янтарная ( $H_2C_4H_4O_3$ ) . . . . .	—	2	—	2	—
Молочная ( $HC_3H_5O_3$ ) . . . . .	—	1	—	1	—
Винная ( $H_2C_4H_4O_6$ ) . . . . .	—	2	—	2	—
Лимонная ( $H_3C_6H_5O_7$ ) . . . . .	—	3	—	—	—

\*) См. лакмусъ, метилоранжъ, фенолфталеинъ и др.

\*\*) Энциклопед. Словарь Брокгауза-Ефрона, полут. 25, стр. 79.

## II. Таблица Тромсдорфа,

показывающая степень чувствительности различныхъ индикаторовъ.

Индикаторъ.	Растворъ его.	Количество к. с. раствора индикатора на 100 к. с. титруемой жидкости.	Количество к. с. титрованной жидкости.
Фенолфталеинъ . . . . .	1:100 спирта	0,5	Для получения ясной красн. окр. требуется 0,5 к. с. $\frac{1}{100}$ КОН.
Метилоранжъ . . . . .	1:200 воды	{ 0,05 0,10 0,20	Требуется 1 к. с. $\frac{1}{100}$ HCl, для обр. нейтр. 0,9 к. с. $\frac{1}{100}$ NH <sub>3</sub> , для нов. подкисл. 1 к. с. $\frac{1}{100}$ HCl, обратно 1 к. с. $\frac{1}{100}$ КОН; индикаторъ остался безъ измѣненія.
Этилоранжъ . . . . .	1:400 (30% спирта)	0,2	Требуется 3 к. с. $\frac{1}{10}$ HCl.
Тропеолинъ 00 . . . . .	1:400 (30% спирта)	0,2	Требуется 2,5 к. с. $\frac{1}{10}$ HCl.
Фенацетолинъ . . . . .	1:200 спирта	{ 0,1 0,2	Требуется 0,1 к. с. $\frac{1}{10}$ КОН; при употребленіи 0,2 к. с. получ. болѣе ясная окраска.
Голубая Шуарье . . . . .	1:200 воды	0,1	При титрованіи горячей жидкости, по прибавл. 0,7 к. с. $\frac{1}{100}$ КОН. не окрас.; по прибав. 1,2 к. с. $\frac{1}{100}$ HCl—фиолетов. окраска.
Галлеинъ . . . . .	1 часть продажнаго препарата въ 2 ч. спирта	0,1	Окрашивается въ коричневый цвѣтъ отъ 1,2 к. с. $\frac{1}{100}$ HCl; 1,6 к. с. $\frac{1}{100}$ NH <sub>3</sub> —фиолетовое окрашиваніе.
Флуоресцеинъ . . . . .	1:100 спирта	0,1	Флуоресценція пропадаетъ при прибавленіи 0,5 к. с. $\frac{1}{10}$ HCl.
Лакмусъ (очищен.) . . . . .	1:10 воды	0,2	Требуется 0,05 к. с. $\frac{1}{10}$ HCl или 0,1 к. с. $\frac{1}{10}$ КОН.
Азолитминъ . . . . .	1:100 воды	0,2	Требуется 1,2 к. с. $\frac{1}{100}$ HCl или 3 к. с. $\frac{1}{100}$ КОН.
Апельс. настойка . . . . .	1:5 воды	1,0	Требуется 0,1 к. с. $\frac{1}{10}$ КОН.
Конго красное . . . . .	1:100 (30% спирта)	0,1	Требуется 0,7 к. с. $\frac{1}{100}$ HCl. » 0,6 к. с. $\frac{1}{100}$ NH <sub>3</sub> . » 2,5 к. с. $\frac{1}{100}$ КОН.
Розоловая кислота . . . . .	1:100 (60% спирта)	0,5	Требуется 0,7 к. с. $\frac{1}{100}$ HCl. » 0,8 к. с. $\frac{1}{100}$ NH <sub>3</sub> . » 4,1 к. с. $\frac{1}{100}$ КОН.
Кораллинъ . . . . .	1:100 воды	0,5	Требуется 0,6 к. с. $\frac{1}{100}$ HCl. » 0,8 к. с. $\frac{1}{100}$ NH <sub>3</sub> . » 2,8 к. с. $\frac{1}{100}$ NaOH
Карминъ . . . . .	1:100 воды	0,5	Требуется 0,7 к. с. $\frac{1}{100}$ HCl. » 0,8 к. с. $\frac{1}{100}$ NH <sub>3</sub> . » 1,2 к. с. $\frac{1}{100}$ NaOH
Кошенильный экстрактъ . . . . .	1:80 воды	0,5	Требуется 3,0 к. с. $\frac{1}{100}$ HCl. » 2,8 к. с. $\frac{1}{100}$ NaOH

### III. Таблица Дитериха,

показывающая предѣлъ чувствительности реактивной бумаги.

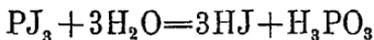
Реактивная бумага изъ:	Степень разбавленія.			
	SO <sub>2</sub>	HCl	KOH	NH <sub>3</sub>
Лакмуса (синяго) . . . . .	40000	50000	—	—
» (краснаго). . . . .	—	—	20000	60000
Куркумы . . . . .	—	—	18000	35000
Алканны (красной). . . . .	—	—	25000	80000
» (синей). . . . .	60000	80000	—	—
Кампешеваго дерева . . . . .	—	—	35000	90000
Фернамбука . . . . .	—	—	30000	80000
Георгины . . . . .	8000	10000	8000	20000
Черники . . . . .	—	—	6000	15000
Бузины. . . . .	—	—	5000	10000
Крушины . . . . .	—	—	15000	35000
Кошенили . . . . .	8000	10000	—	—
Ревеня . . . . .	—	—	8000	20000
Луковой шелухи. . . . .	—	—	8000	20000
Фенолфталеина . . . . .	—	—	20000	—
Тропеолина . . . . .	10000	15000	—	—
Розоловой кислоты . . . . .	—	—	20000	90000
Конго краснаго . . . . .	2500	3000	—	—

Относительно реактивныхъ бумагъ нужно замѣтить, что онѣ должны быть равномернo и не слишкомъ сильно окрашены; избытокъ краски вредить чувствительности. Реактивная бумага должна быть нейтральна. Нѣкоторыя реактивныя бумаги при храненіи теряютъ свою чувствительность черезъ очень непродолжительное время (напр. алканная и кампешевая).

## 55. Иодистоводородная кислота, HJ, Мол. в. 127,54.

### Acidum hydrojodicum.

**Приготовление.** Непосредственное соединеніе іода съ водородомъ хорошо удаётся по способу *Мерца* и *Гольмана*: пропускаютъ струю водорода въ маленькую колбочку, гдѣ нагревается іодъ, пары водорода увлекаютъ іодъ и попадаютъ въ накалившую трубку. Въ этой трубкѣ приблизительно 80% увлеченнаго іода соединяется съ водородомъ. Лабораторный способъ приготовленія іодистоводородной кислоты обыкновенно заключается во взаимодействіи іода, фосфора и воды. Въ круглодонную колбу, вмѣстимостью около 100 к. с., всыпаютъ 44 гр. не истолченнаго іода и къ нимъ понемногу прибавляютъ 4 гр. желтаго фосфора. Фосфоръ долженъ быть въ небольшихъ кусочкахъ (штукъ 8) и предварительно просушенъ между листами промокательной бумаги. Внесеніе перваго куска фосфора сопровождается энергичной реакціей съ воспламененіемъ, дальнѣйшее же внесеніе фосфора не вызываетъ вспышки и реакція протекаетъ болѣе спокойно. Необходимо бросать фосфоръ такъ, чтобы онъ попадалъ въ середину колбы. Послѣ внесенія всего іода и охлажденія колбы получается сплавленная темная масса состава  $PJ_3$ , къ ней по каплямъ изъ дѣлительной воронки приливаютъ 6 гр. воды, причемъ колбу слабо нагреваютъ свѣтящимся пламенемъ бунзеновской горѣлки. Реакція между іодистымъ фосфоромъ и водой протекаетъ согласно слѣдующему уравненію:



Выдѣленіе іодистоводороднаго газа происходитъ очень правильно, причемъ содержаніе колбы становится все свѣтлѣе и свѣтлѣе. Нагреваніе колбы нужно производить до тѣхъ поръ, пока въ колбѣ не останется вполне прозрачная жидкость.

Такъ какъ выдѣляющійся іодистый водородъ всегда увлекаетъ съ собой частички іода, то его обыкновенно пропускаютъ черезъ U-образную трубку, наполненную смѣсью краснаго фосфора, толченаго стекла и іодистоводородной кислоты или воды. Смѣсь готовятъ такъ: обливаютъ 6 гр. краснаго фосфора 2-мя к. с. водной іодистоводородной кислоты (можно 1 к. с. воды) и тщательно перемѣшиваютъ; къ смѣси прибавляютъ не мелко истолченнаго стекла и все это помѣщаютъ въ U-образную трубку.

Для полученія водной іодистоводородной кислоты пропускаютъ выдѣляющійся изъ U-образной трубки іодистоводород-

ный газъ черезъ отводную трубку въ колбу, наполненную 45-ю к. с. воды. Отводную трубку не слѣдуетъ погружать въ воду, она должна находиться на нѣкоторой высотѣ (1 с.) отъ поверхности воды для избѣжанія переброса воды изъ приѣмника въ аппаратъ.

Чтобы увеличить концентрацію полученной такимъ образомъ водной іодистоводородной кислоты ее подвергаютъ перегонкѣ. Сначала переходитъ нѣсколько воды (при 100°), затѣмъ температура быстро повышается до 125°; собираютъ фракцію между 125—130° (большая часть ея кипитъ при 127° и содержитъ 57% HI).

Нужно замѣтить, что при описанномъ способѣ получения іодистоводороднаго газа получается въ качествѣ побочнаго продукта *іодистый фосфоній* (PH<sub>4</sub>J), который осаждается на отводной трубкѣ колбы въ видѣ бѣлыхъ блестящихъ кристалловъ. Іодистый фосфоній образуется вслѣдствіе разложенія *фосфористой кислоты на фосфорную и фосфористый водородъ*:  $4\text{H}_3\text{PO}_3 = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3$ . Фосфористый водородъ соединяется съ іодистоводородной кислотой:  $\text{PH}_3 + \text{HI} = \text{PH}_4\text{J}$ .

Для избѣжанія образования іодистаго фосфонія на отводныхъ трубкахъ *Л. Мейеръ* предложилъ слѣдующее видоизмѣненіе вышеописаннаго способа получения HI: въ тубулатную реторту помѣщаютъ 100 гр. іода съ 10 гр. воды и къ нимъ осторожно прибавляютъ тѣстообразную смѣсь изъ 5 гр. краснаго фосфора и 10 гр. воды.

Сравнительно простъ также слѣдующій способъ получения іодистоводороднаго газа: нагрѣваютъ 60 гр. эфирнаго масла (полученнаго при перегонкѣ копайскаго бальзама) въ тубулатной ретортѣ (емкостью 1½ литра) съ обратнымъ холодильникомъ, въ маслѣ растворяютъ нѣкоторое количество іода (20 гр.), температура сама собой нѣсколько повышается и начинается правильное выдѣленіе газа (HI); когда реакція нѣсколько стихнетъ реторта охлаждается и снова вносится нѣкоторое количество іода, выдѣляется вновь іодистоводородный газъ и т. д., пока не будетъ внесено 150 гр.

**Свойства.** HI представляетъ безцвѣтный, удушливый газъ, плотность котораго 4,375; онъ легко сгущается въ жидкость и при —55° застываетъ въ безцвѣтную массу. Съ водой онъ жадно соединяется и даетъ безцвѣтный растворъ (іодистоводородную кислоту), обладающій сильно кислыми свойствами. При стояніи на воздухѣ она окрашивается отъ выдѣляющагося іода:  $4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}_2$ . Вода, насыщенная при 0° іодистоводороднымъ газомъ, имѣетъ удѣльный вѣсъ около 2 и содержитъ 90% HI.

У. в. и проц. содерж. НJ при 13° по отношенію къ водѣ при 13°=1.

Проп. НJ	Уд. вѣсь.								
1	1.008	13	1.102	25	1.216	37	1.359	49	1.543
2	1.015	14	1.110	26	1.227	38	1.372	50	1.561
3	1.022	15	1.118	27	1.238	39	1.386	51	1.579
4	1.029	16	1.127	28	1.249	40	1.400	52	1.597
5	1.037	17	1.137	29	1.260	41	1.414	53	1.615
6	1.045	18	1.146	30	1.271	42	1.429	54	1.634
7	1.053	19	1.155	31	1.283	43	1.444	55	1.654
8	1.061	20	1.165	32	1.295	44	1.459	56	1.674
9	1.069	21	1.175	33	1.307	45	1.475	57	1.694
10	1.077	22	1.185	34	1.320	46	1.491	58	1.713
11	1.085	23	1.195	35	1.333	47	1.508		
12	1.093	24	1.205	36	1.346	48	1.525		

**Испытаніе.** Иодистоводородная кислота должна улетучиваться безъ остатка. При пропусканіи сѣроводорода въ разведенную кислоту (10 гр. кислоты въ 100 к. с. воды) не долженъ выпадать осадокъ; тотъ же растворъ кислоты не долженъ измѣняться отъ прибавленія амміака, сѣрнистаго аммонія и щавелевокислаго аммонія (*отсутствіе металловъ и земель*).

Для обнаруживанія присутствія *хлористоводородной* и *бромистоводородной* кислотъ въ препаратѣ поступаютъ такъ: нейтрализуютъ 10 гр. препарата чистымъ ѣдкимъ кали и жидкость выпариваютъ, сухой остатокъ обрабатываютъ 12 ч. 92% спирта, причемъ онъ долженъ цѣликомъ раствориться (КJ). Если въ препаратѣ находились HCl и HBr, то при дѣйствіи KNO образуются KCl и KBr, которые въ спирту очень трудно растворяются.

**Количественное опредѣленіе содержанія НJ** въ препаратѣ сводится обыкновенно къ опредѣленію его уд. вѣса.

**Употребленіе.** Иодистоводородная кислота имѣетъ чрезвычайно обширное примѣненіе въ синтезѣ органическихъ соединеній и ее очень часто приходится готовить въ лабораторіяхъ. Она представляетъ очень сильное возстановительное средство, ре-

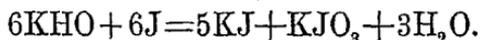
акція обыкновенно ведется въ запаянныхъ трубкахъ. *Кульманъ* предложилъ пользоваться іодистоводородной кислотой для опредѣленія азотистой кислоты (*Reperor. der Chem.-Z.* 1888, стр. 269). Ея слѣдуетъ хранить въ темныхъ хорошо закрытыхъ стеклянкахъ.

**Продажная іодистоводородная кислота.** Существующіе препараты имѣютъ уд. в. 1,50—1,70 и обыкновенно нѣсколько окрашены, такъ какъ іодистоводородная кислота быстро разлагается на воздухѣ.

## 56. Іодистый калий, KJ, Мол. в. 165,57.

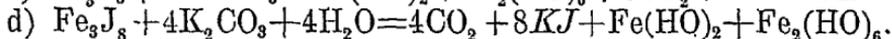
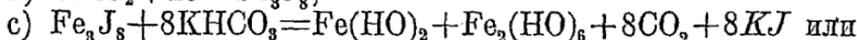
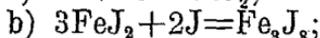
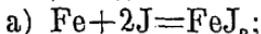
### *Kalium jodatum.*

**Приготовление I.** Іодистый калий получается раствореніемъ іода въ слабо нагрѣтомъ растворѣ ѣдкаго кали (уд. в. 1,33), не содержащаго поташа; іодъ нужно прибавлять до тѣхъ поръ, пока жидкость не станетъ окрашенной отъ избытка іода, при этомъ образуются іодистый и іодноватокислый калий:



Къ полученному такимъ образомъ раствору прибавляютъ чистаго крахмала или костяного угля (около  $\frac{1}{10}$  части по вѣсу употребленнаго іода) и выпариваютъ его до-суха. Для превращенія іодноватокислаго калия въ іодистый прокалываютъ этотъ сухой остатокъ въ закрытомъ желѣзномъ тиглѣ, причемъ кислородъ  $\text{KJO}_3$  служитъ для сжиганія крахмала или костяного угля. Обугленная масса выщелачивается водой, растворъ фильтруется, упаривается и подвергается кристаллизаціи.

**II.** Іодистый калий готовится еще слѣдующимъ образомъ: къ раствору *іодистаго желѣза* ( $\text{FeJ}_2$ ), *получаемаго прямымъ дѣйствіемъ іода на желѣзные опилки въ водѣ*, прибавляютъ небольшое количество металлическаго іода для полученія смѣси  $\text{FeJ}_2 + 2\text{FeJ}_3 = \text{Fe}_3\text{J}_8$  и осаждаютъ ее при кипѣніи растворомъ сухого, чистаго, средняго или кислаго углекислаго калия. Реакція идетъ согласно слѣдующимъ уравненіямъ:

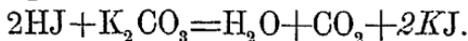


Работа ведется такъ: 450 гр. воды слабо нагрѣваютъ съ

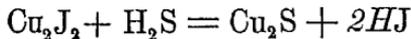
\*) См. *Flückiger*: Pharmaceutische Chemie, 1879 г., стр. 660; *Тихомировъ*: Курсъ Фармаціи, 1886, стр. 321; *Фрезениусъ*: Минеральный количественный анализъ п. р. *Тавилдарова*, стр. 112; *Hütte*: Taschenbuch für Chemiker und Hüttenleute 1883, стр. 230.

25 гр. желѣзныхъ опилокъ и вносятъ туда постепенно небольшими порціями 85 гр. іода. Зеленоватый растворъ іодистаго желѣза отфильтровываютъ отъ оставшагося нераствореннымъ желѣза, фильтратъ вливаютъ въ стеклянную бутылочку, снабженную хорошо пришлифованною пробкою, куда прибавляютъ также 28 гр. мелкоистолченного іода; стклянка ставится въ теплое мѣсто и взбалтывается время отъ времени до полного растворенія іода. Затѣмъ полученная бурая жидкость вливается въ кипящій растворъ 89 частей кислаго углекислаго калия въ 300 частяхъ воды и, послѣ нѣсколькихъ минутъ кипѣнія, смѣси даютъ отстояться; затѣмъ жидкость сливаютъ съ образовавшагося осадка, соответствующаго гидрату магнитнаго желѣзняка ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} + 4\text{H}_2\text{O}$ ), процѣживаютъ ее и упариваютъ до кристаллизаціи.

III. Іодистый калий можетъ быть также полученъ при дѣйствіи *іодистоводородной кислоты на поташъ*:



*Іодистоводородная кислота* легко добывается дѣйствіемъ сѣрнистаго водорода на іодистую мѣдь:



Іодистая мѣдь.	Сѣрни- стый водо- родъ.	Полу- сѣрни- стая мѣдь.	Іодисто- водород- ная кис- лота.
-------------------	----------------------------------	----------------------------------	---

Полученная такимъ образомъ іодистоводородная кислота взбалтывается съ іодомъ для освобожденія отъ сѣрнистаго водорода и затѣмъ насыщается поташомъ.

Растворъ сохраняется въ темной стклянкѣ.

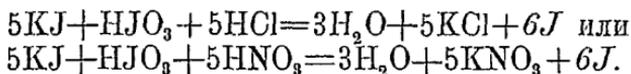
**Свойства.** Іодистый калий кристаллизуется въ прозрачныхъ, безцвѣтныхъ кубахъ и легко растворяется въ водѣ.

100 ч. воды растворяютъ КJ:

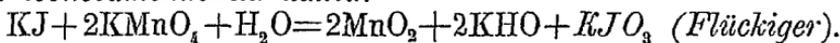
t° C.	% КJ.	t° C.	% КJ.	t° C.	% КJ.
12,5	136	18	143	120	222
16	141				

Онъ растворяется также и въ спирту, но труднѣе чѣмъ въ водѣ: при 17° одна часть іодистаго калия требуетъ 12 ч., а при кипѣніи 5 ч. спирта уд. вѣса 0,830 для своего растворенія. Въ безводномъ глицеринѣ онъ растворяется при нагрѣваніи въ значительномъ количествѣ, но не легко выкристалли-

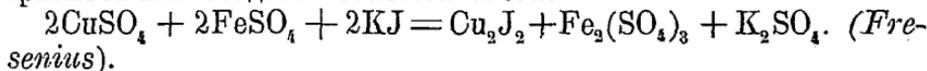
зовывается изъ раствора. Насыщенный водный растворъ іодистаго калия кипитъ при 118°. На воздухѣ КJ расплывается. Слабыя минеральныя кислоты, также и угольная кислота, не производятъ никакого измѣненія въ растворѣ *чистаго* іодистаго калия; но если въ немъ содержится хотя бы самое малое количество іодноватокислой соли, то сейчасъ же выдѣляется іодъ:



*Дымящаяся азотная кислота*, какъ мы видѣли выше (см. также свойства іода), выдѣляетъ іодъ изъ іодистаго калия, если даже этотъ послѣдній не содержитъ примѣси іодноватокислой соли \*). Изъ раствора іодистаго калия іодъ выдѣляется также *хлоромъ*, *бромомъ*, *хромовой кислотой*, *сѣрнокислой окисью желѣза*, *хлорнымъ желѣзомъ* (но не уксуснокислымъ желѣзомъ). Отъ дѣйствія *хамелеона* іодистый калий вполне превращается въ *іодноватокислый калий*:



Растворъ изъ одной части мѣднаго и 2 $\frac{1}{2}$  ч. желѣзнаго купороса производитъ въ водномъ растворѣ іодистаго калия (и вообще въ водныхъ среднихъ растворахъ іодистыхъ металловъ) грязнобѣлый осадокъ *іодистой мѣди*:



Вмѣсто желѣзнаго купороса удобнѣе употреблять сѣрнистую кислоту или сѣрноватистокислый натрій (*Меншуткинъ*). *Сулема* осаждаетъ *яркокрасную двуіодистую ртуть* (HgJ<sub>2</sub>), когда оба раствора (іодистый калий и сулема) прибавлены въ соответственныхъ количественныхъ отношеніяхъ; при избыткѣ же котораго нибудь изъ реактивовъ получается безцвѣтный, прозрачный растворъ *двойной соли іодистаго калия и іодистой ртути* (*Тихомировъ*). *Свинцовый сахаръ* даетъ въ растворѣ іодистаго калия желтый осадокъ *іодистаго свинца* (PbJ<sub>2</sub>).

Отношеніе іодистаго калия къ раствору азотнокислаго серебра см. употребленіе азотнокислаго серебра, къ хлористому или азотнокислому палладію см. употр. двойной соли хлористаго палладія и хлористаго натрія.

Растворы іодистаго калия растворяютъ значительное количество іода, такъ что при крѣпкихъ растворахъ іодистаго калия растворяется столько же и болѣе іода, сколько находится его

\*) Для открыванія іода въ іодистомъ калиѣ или вообще тамъ, гдѣ онъ находится не въ свободномъ состояніи, а въ какомъ-либо химическомъ соединеніи, кромѣ приведенныхъ здѣсь способовъ существуетъ еще много другихъ (подробности см. свойства іода).

въ JK. Такъ, при 7° въ 100 частяхъ раствора на 16,6 ч. JK растворяется 12 ч. J (*Менделѣевъ*). Растворъ іодистаго калия желтѣеть отъ дѣйствія солнечныхъ лучей и тогда онъ содержитъ свободный іодъ. *Vidaui* полагаетъ, что это разложеніе происходитъ только отъ дѣйствія свѣта, а *Battandier* думаетъ, что для этой цѣли необходимъ также и воздухъ (см. *Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1887, стр. 114).

**Испытаніе** \*). Растворъ іодистаго калия долженъ быть совершенно безцвѣтенъ и не долженъ давать мути или осадка отъ *хлористаго барія*, при подкисленіи HCl (отсутствіе  $K_2SO_4$ ). Іодистый калий, растворенный въ слабой сѣрной кислотѣ, не долженъ окрашивать эту послѣднюю въ коричневый цвѣтъ (*безцвѣтность раствора служитъ доказательствомъ отсутствія іодноватокалиевой соли— $KJO_3$* ). *Известковая вода* не должна мутиться отъ прибавки раствора іодистаго калия (отсутствіе  $K_2CO_3$ ). Присутствіе хлора узнается слѣдующимъ образомъ: къ водному раствору іодистаго калия приливаютъ азотносеребряной соли до прекращенія выдѣленія осадка, затѣмъ прибавляютъ избытокъ амміака, взбалтываютъ, процѣживаютъ и фильтратъ насыщаютъ азотной кислотой (если получится бѣлый творожистый осадокъ, то это будетъ указывать на содержаніе хлористыхъ соединеній). Для опредѣленія присутствія KBr въ іодистомъ калиѣ \*\*) поступаютъ слѣдующимъ образомъ: къ раствору іодистаго калия приливаютъ *хлористаго палладія*, —получается осадокъ *іодистаго палладія*, который отфильтровывается; въ фильтратъ пропускаютъ  $H_2S$  (для удаленія избытка палладія), разрушаютъ сѣрнистый водородъ сѣрнокислою окисью желѣза и опредѣляютъ бромъ.

Если въ іодистомъ калиѣ находится одновременно и KBr и KCl, то испытаніе подобнаго рода соли можетъ производиться по способу *Reinige* \*\*\*), основанному на свойствѣ іодистаго калия превращаться отъ дѣйствія хамелеона въ іодноватокислый калий (см. выше свойства іодистаго калия). Опредѣленіе и отдѣленіе хлора отъ брома производится обыкновеннымъ путемъ. При испытаніи іодистаго калия, содержащаго примѣси KBr и KCl, можно также пользоваться способомъ *G. Vortmann'a* \*\*\*\*), основаннымъ на различіи отношеній хлористыхъ,

\*) Объ опредѣленіи содержанія продажнаго іодистаго калия см. статью W. Lenz'a въ журналѣ *Fresenius'a: Zeitschr. f. analytische Chemie*, 1883 г., стр. 391.

\*\*) Если убѣдились въ отсутствіи хлористыхъ соединеній.

\*\*\*) Подробности объ этомъ способѣ см. *Fresenius: Zeitschrift f. analytische Chemie*, 1870 г., стр. 39.

\*\*\*\*) Подробности объ этомъ способѣ см. *Fresenius: Zeitschrift f. analytische Chemie*, 1883, стр. 565.

бромистыхъ и іодистыхъ соединеній къ перекиси марганца и перекиси свинца въ присутствіи уксусной кислоты. *Vortmann* утверждаетъ, что хлористыя соединенія не разлагаются при кипяченіи съ перекисью свинца и уксусной кислотой, между тѣмъ, какъ бромистыя и іодистыя соединенія вполнѣ разлагаются, причемъ освобождаются галогены (Br и J). Іодистыя соли разлагаются перекисью марганца въ присутствіи уксусной кислоты. Если имѣется, положимъ, смѣсь солей KCl, KBr и KI, то послѣдній можетъ быть отдѣленъ кипяченіемъ съ уксусной кислотой и перекисью марганца. Для отдѣленія KCl отъ KBr нагреваютъ смѣсь хлористой и бромистой солей съ перекисью свинца \*) и 2—3% растворомъ уксусной кислоты; вся эта масса выпаривается затѣмъ на водяной банѣ до-суха; сухой остатокъ растворяется въ небольшомъ количествѣ воды, подкисленной уксусной кислотой; растворъ процѣживаютъ, промываютъ фильтру нѣсколько разъ водой и осаждаютъ фильтратъ растворомъ азотнокислаго серебра.

Объ опредѣленіи іода въ присутствіи хлора и брома см. также *Fresenius: Zeitschrift f. analyt. Chemie*, 1880 г., стр. 19.

**Употребленіе.** Растворы іодистаго калия служатъ для растворенія іода и поглощенія хлора. Если требуется приготовить растворъ съ опредѣленнымъ содержаніемъ іодистаго калия, то послѣдній необходимо предварительно высушить; для этого его растираютъ и нагреваютъ при 180° до полученія постояннаго вѣса; если температура перейдетъ выше 200°, то можно уже опасаться образованія іодноватокалиевой соли \*\*).

*J. C. Tresh* \*\*\*) рекомендуетъ употреблять іодистый калий, какъ реактивъ для опредѣленія минимальныхъ количествъ висмута. Опытъ свой авторъ производитъ слѣдующимъ образомъ: къ жидкости, въ которой предполагается присутствіе висмута, прибавляютъ сначала немного соляной или какой нибудь органической кислоты до слабокислой реакціи, послѣ чего туда приливаютъ нѣсколько капель іодистаго калия; въ случаѣ присутствія висмута, жидкость тотчасъ же принимаетъ болѣе или менѣе темное оранжево-красное окрашиваніе. Если металлъ находится въ количествѣ 0,0001, то жидкость окрашивается въ оранжевый цвѣтъ; при количествѣ металла=0,000025 получается желто-оранжевая окраска, а при 0,000001 металла получается желтое окрашиваніе. По изслѣдованіямъ автора видно,

\*) Перекись свинца можетъ быть приготовлена кипяченіемъ сурика въ азотной кислотѣ.

\*\*) *Fresenius*: Минералы, колич. анализъ п. р. *H. Тавильдарова*, 1875, стр. 112.

\*\*\*) *Fresenius: Zeitschrift f. analyt. Chemie*, 1883, стр. 432.

что ртуть и свинец не мешают открыть присутствіе висмута помощью іодистаго калия.

Іодистый калий можетъ также служить реактивомъ на соли платины. Если къ раствору хлорной платины ( $PtCl_4$ ) прилить немного іодистаго калия, то получается темное окрашивание, причеиъ выдѣляется свободный іодъ. *Реактивъ довольно чувствительный*. Значительно разжиженные растворы (6—10 капель обыкновеннаго реактива  $PtCl_4$  на 100 к. с. дистиллированной воды) окрашивается отъ прибавки 2—4 капель іодистаго калия въ интенсивный красновато-оранжевый цвѣтъ. При еще болѣе разжиженныхъ растворахъ окрашивание появляется черезъ нѣкоторое время.

**Продажный іодистый калий** очень часто содержитъ примѣсы іодноватокислаго кали, очень немного хлористаго и углекислаго калия. По изслѣдованіямъ *Биллица* лучшіе продажные сорта рѣдко содержатъ болѣе  $\frac{1}{4}\%$  хлористаго калия. Въ продажѣ имѣется также очень чистый препаратъ.

## 57. Іоднокрахмальная бумага.

**Приготовление.** Для полученія этой бумаги кипятятъ 3 гр. крахмала съ 250 к. с. воды и прибавляютъ 1 гр. *JK* и 1 гр. кристаллической угленатріевой соли; потомъ разводятъ жидкость до 500 к. с. и пропитываютъ этимъ растворомъ бѣлую фильтровальную бумагу, которая затѣиъ высушивается и сохраняется въ закрытыхъ стеклянкахъ.

**Употребленіе.** Іоднокрахмальная бумага употребляется для качественнаго опредѣленія азотистой кислоты. Собственно для этой цѣли вполне пригоденъ іоднокрахмальный клейстеръ, но въ виду того, что этотъ послѣдній скоро портится, употребляютъ вмѣсто него іодноцинковый крахмальный клейстеръ. *Alex. Müller* (см. *Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1886 г., стр. 37) рекомендуетъ слѣдующій способъ для приготовленія іоднокрахмального клейстера, сохраняющагося очень долгое время.

Въ эрленмейеровской колбѣ (емкостью въ 1 л.) отвѣшиваютъ 5 гр. мелкоистолченнаго крахмала, прибавляютъ туда около 50 к. с. воды, хорошенько взбалтываютъ колбу и помощью пипетки вливаютъ 25 к. с. *пдкаго кали* (1 ч. очищеннаго спиртомъ  $KNO$  на 2 ч. воды). Колба снова взбалтывается, пока внутри ея не образуется вполне однородная, желатинообразная масса, послѣ чего вливаютъ въ нее 500 к. с. воды и 2 гр. *JK* и нагреваютъ до кипѣнія, причеиъ получается совершенно прозрачный растворъ, который по охлажденіи выли-

вается въ цилиндръ, емкостью въ 1000 к. с.; послѣдній наполняется водою до черты, а содержащаяся въ немъ жидкость процѣживается. Полученный такимъ образомъ растворъ не портится долгое время и не долженъ сохраняться въ темныхъ стеклянкахъ.

## 58. Іодноцинковый крахмальный клейстеръ.

**Приготовленіе.** 5 гр. крахмала, 20 гр. хлористаго цинка ( $ZnCl_2$ ) и 100 к. с. дистиллированной воды кипятятъ (постоянно подбавляя воды въ замѣнъ улетучивающейся) до тѣхъ поръ, пока крахмалъ совершенно растворится. Затѣмъ прибавляютъ 2 гр. чистаго іодистаго цинка ( $ZnJ_2$ ); разводятъ растворъ водою до объема 1 литра и процѣживаютъ. Фильтратъ сохраняется въ стеклянкѣ съ притертой пробкой въ темномъ мѣстѣ по той причинѣ, что отъ дѣйствія свѣта этотъ реактивъ быстро портится.

**Употребленіе.** Смѣсь іодистаго цинка съ крахмальнымъ клейстеромъ служитъ для качественного опредѣленія азотистой кислоты, которое производится слѣдующимъ образомъ: къ 50 к. с. испытуемой жидкости прибавляютъ нѣсколько капель сѣрной кислоты и іодноцинковый крахмальный клейстеръ. Появленіе синяго окрашиванія показываетъ присутствіе азотистой кислоты.

Азотная кислота, въ присутствіи цинка, также даетъ эту реакцію, такъ какъ цинкомъ она возстановляется до азотистой, которая выдѣляетъ іодъ, окрашивающій крахмалъ.

## 59. Іодъ, J, Ат. в. 126,54.

### J o d u m.

**Приготовленіе** \*). Продажный іодъ растираютъ съ  $\frac{1}{6}$  ч. по вѣсу іодистаго калия и нагрѣваютъ эту смѣсь въ большомъ часовомъ стеклѣ, пока начнутъ выдѣляться фіолетовые пары, тогда прикрываютъ его сверху такимъ же часовымъ стекломъ. Іодъ возгоняется и осаждается на верхнемъ стеклѣ, находящіяся же въ немъ хлоръ и бромъ остаются въ соединеніи съ калиемъ. Если готовятъ большія количества чистаго іода, то возгонка производится въ фарфоровой чашкѣ или тарелкѣ, прикрытой стеклянною воронкой.

\*) Р. Фрезеніусъ: Минеральный количественный анализъ, пер. п. р. Н. Та-сильдарова, 1875, стр. 111 и Hütte: Taschenbuch f. Chemiker und Hüttenleute, 1883 г., стр. 230.

Возгонка іода происходитъ очень легко и пары іода осѣдаютъ на холодныхъ частяхъ прибора въ видѣ пластинчатыхъ кристалловъ.

**Свойства.** Очищенный возгонкою іодъ представляется въ видѣ блестящихъ темносѣрыхъ пластинокъ (въ кристаллахъ ромбической системы), плавится при  $114^{\circ}$ , перегоняется при  $184^{\circ}$ . Въ водѣ онъ мало растворимъ ( $\frac{1}{5000}$  ч.). Водный растворъ іода окрашенъ въ *желтобурый цвѣтъ*. Іодъ легко растворяется въ *спиртъ* и *эфиръ* (въ эфирѣ больше, чѣмъ въ спиртѣ), окрашивая ихъ также въ *желтобурый цвѣтъ*. *Лучшими растворителями іода суть: сыроуглеродъ и хлороформъ*. Малое количество іода, растворенное въ сѣрнистомъ углеродѣ, окрашиваетъ его въ *розовато-фіолетовый цвѣтъ*; отъ большихъ количествъ іода получается *фіолетовое окрашивание*. Растворы іода въ бензолѣ и хлороформѣ (очищенномъ вполнѣ отъ спирта) имѣютъ *красновато-фіолетовый цвѣтъ*. Если же въ хлороформѣ содержался спиртъ, то получается *бурое окрашивание*, переходящее въ *розовато-фіолетовый цвѣтъ* при взбалтываніи съ водой. Іодъ хорошо растворимъ въ *іодистоводородной кислотѣ* и *іодистомъ камнѣ* (растворы имѣютъ темнобурый цвѣтъ). Онъ *дѣйствуетъ ядовито на организмъ*, окрашиваетъ кожу въ бурый цвѣтъ, исчезающій отъ дѣйствія нашатырнаго спирта. Присутствіе свободнаго іода узнается прибавленіемъ къ испытуемой жидкости крахмала (въ видѣ клейстера), который даетъ съ іодомъ соединеніе *темносиняго цвѣта*. Соединеніе это разрушается щелочами, хлоромъ, бромомъ, сѣрнистою кислотою и другими возстановляющими средствами.

При кипяченіи такого соединенія синій цвѣтъ исчезаетъ и появляется снова при охлажденіи раствора.

Для открытія іода въ какомъ-либо веществѣ (если онъ находится не въ свободномъ состояніи) прибавляютъ къ нему нѣсколько капель *дымящейся азотной кислоты (или хлорной воды, или соляной кислоты съ азотистокислымъ камнемъ \*)* для вытѣсненія іода изъ его соединенія. Освободившійся іодъ окрашиваетъ прилитый крахмальныи клейстеръ въ синій цвѣтъ; хлороформъ и сѣрнистый углеродъ окрашиваются свободнымъ іодомъ въ *красновато-фіолетовый или розовато-фіолетовый*

\*) Если нагрѣть іодистые металлы съ *кряпкою сырою кислотою, съ сырою кислотою и перекисью марганца, или съ сырою кислотою и хромокислымъ камнемъ, или съ небольшимъ количествомъ хлорнаго желѣза и соляною кислотою*, то выдѣляется свободный іодъ, который легко узнается по *фіолетовому цвѣту* его паровъ; если же онъ находится въ ничтожныхъ количествахъ, то по дѣйствию его на крахмальныи клейстеръ (*Фрезениусъ*).

цвѣтъ, причѣмъ образуется слой, опускающійся на дно пробирки. Отъ эвира образуется желтобурый слой, плавающій на поверхности жидкости. Іодъ—плохой проводникъ электричества и теплоты, онъ хрупокъ и обладаетъ непріятнымъ запахомъ. При обливаніи іода нашатырнымъ спиртомъ образуется *іодистый аммоній* и чрезвычайно взрывчатый черный порошокъ, называемый *іодистымъ азотомъ*. Въ сухомъ видѣ, будучи приведенъ въ соприкосновеніе съ твердыми тѣлами, іодистый азотъ разлагается съ сильнымъ трескомъ, сопровождаемымъ выдѣленіемъ фіолетовыхъ паровъ.

**Испытаніе.** Очищенный іодъ при нагрѣваніи не долженъ давать остатка. *Ціанъ*, *хлоръ* и *бромъ* можно открыть въ іодѣ слѣдующимъ образомъ: 0,5 гр. мелко истолченного іода взбалтываются съ 20 к. с. воды, жидкость фильтруется; часть фильтра насыщается до обезцвѣчивания  $\frac{1}{10}$ -нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, затѣмъ бросаютъ туда же кристалликъ желѣзнаго купороса, приливаютъ одну каплю хлорнаго желѣза и немного ѣдкаго натра и слабо нагрѣваютъ; жидкость при приливаніи избытка соляной кислоты *не должна окрашиваться въ синий цвѣтъ*. Вторая порція фильтра должна, по насыщеніи ея амміакомъ и осажденіи растворомъ азотнокислаго серебра, дать фильтрять, въ которомъ отъ избытка азотной кислоты образуется *только муть* (но не осадокъ). Іодъ, очищенный возгонкой, долженъ быть 99—100%.

**Количественное опредѣленіе іода** производится раствореніемъ нѣкотораго его количества въ іодистомъ калиѣ и титрованіемъ  $\frac{1}{10}$ -нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли (1-му к. с. котораго соотвѣтствуетъ 0,012654 гр. іода).

При количественномъ опредѣленіи іода въ продажномъ, не особенно чистомъ препаратѣ *Torf* (Z. f. analyt. Chemie 1887, стр. 288) совѣтуетъ растворить іодъ въ ѣдкомъ натрѣ, прибавить растворъ кислаго сѣрнистокислаго натрія и хлорнаго желѣза, насытить соляной кислотой и перегонять до тѣхъ поръ, пока весь іодъ не перейдетъ въ пріемникъ съ растворомъ іодистаго калия; затѣмъ титруютъ обычнымъ способомъ.

**Употребленіе.** Въ лабораторіяхъ іодъ употребляется большею частью для установленія титровъ сѣрноватистокислаго натрія и мышьяковистонатріевой соли. Примѣняется также въ микрокопической technikѣ \*).

Іодъ нужно сохранять въ холодномъ мѣстѣ и хорошо за-

\*) Въ микрокопической technikѣ іодъ употребляется въ слабомъ свѣжеприготовленномъ водномъ растворѣ (*іодная вода*), или спиртовомъ, или въ глицеринѣ при изслѣдованіяхъ крахмальныхъ зеренъ и др.

крытыхъ стеклянкахъ. *Фрезениусъ* (Quant. Analyse т. I, стр. 490) замѣчаетъ, что даже при сохраненіи въ холодномъ и темномъ мѣстѣ растворъ іода сильно измѣняется и поэтому передъ употребленіемъ нужно пробѣрять растворъ.

**Продажный іодъ.** Кромѣ іода, очищеннаго возгонкой—*jodum resublimatum*—въ продажѣ находится іодъ англійскаго и французскаго происхожденія; послѣдній нерѣдко содержитъ воду и песокъ. Англійскій гораздо чище.

## 60. Іодъ-эозинъ, какъ реактивъ для испытанія (по способу Милиуса) стеклянной посуды \*)

**Приготовленіе реактива.** Приготавливаютъ насыщенный водою эфиръ, взбалтывая около 1 литра продажнаго сѣрнаго эфира съ 200 к. с. дистиллированной воды въ стеклянкѣ съ хорошо притертою стеклянною пробкою или плотно пригнанною деревянною пробкою. Насыщенный водою эфирный слой сливаютъ въ другую стеклянку, измѣривъ предварительно его объемъ, и прибавляютъ іодъ-эозинъ, считая по 0,1 грам. на каждые 100 к. с. эфира. Хорошо закупоренную стеклянку съ жидкостью взбалтываютъ, пока происходитъ раствореніе іодъ-эозина, и затѣмъ профильтровываютъ. Готовая жидкость хранится въ хорошо закупоренной стеклянкѣ.

**Употребленіе.** Для испытанія отбираются бутылки всѣхъ поставленныхъ размѣровъ. Бутылки тщательно промываются водою, слабо подкисленною соляною кислотою, а затѣмъ чистою дистиллированной водою, потомъ ополаскиваются спиртомъ и эфиромъ. Подготовленные такимъ образомъ бутылки наливаютъ при помощи воронки до половины реактивомъ и приводятъ въ горизонтальномъ положеніи во вращательное движеніе, такъ, чтобы вся внутренняя поверхность приходила въ соприкосновеніе съ реактивомъ. По прошествіи 20 минутъ реактивъ переливается въ другія подготовленные бутылки. Обработанныя реактивомъ бутылки ополаскиваютъ эфиромъ.

Окрашиваніе стекла въ яркій *пурпуровый цвѣтъ* указываетъ на неустойчивость стекла и непригодность его для разлива вина. Устойчивое по отношенію къ растворителямъ бутылочное стекло не принимаетъ въ теченіе 20 минутъ окраски, сохраняя свойственный ему цвѣтъ.

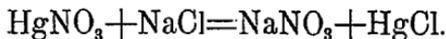
\*) Принять въ центр. лабораторіяхъ М. Ф. для испытанія посуды, поставляемой для надобностей казенной продажи питья.

## 61. Каломель, HgCl, Мол. в. 235,17.

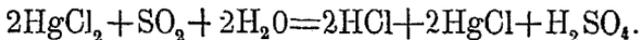
### Calomel.

**Приготовление.** Каломель может быть приготовлена как мокрымъ, такъ и сухимъ путемъ; приготовленная мокрымъ путемъ каломель представляетъ болѣе сильно дѣйствующее въ медицинскомъ отношеніи, чѣмъ приготовленная сухимъ путемъ и поэтому фармація различаетъ каломель по способу приготовления.

*а) Мокрымъ путемъ* каломель получаютъ осажденіемъ раствора азотнокислой соли закиси ртути поваренной солью или соляной кислотой:



Осадокъ (*каломель*) хорошо промывается и высушивается. Мокрымъ путемъ можно также получить каломель въ кристаллическомъ состояніи, восстанавливая сулему ( $\text{HgCl}_2$ ) въ кипящемъ волномъ растворѣ сѣрнистымъ ангидридомъ:



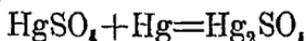
*б) Сухимъ путемъ* каломель готовится: 1) изъ сулемы ( $\text{HgCl}_2$ ) или 2) изъ сѣрнокислой окиси ртути ( $\text{HgSO}_4$ ).

1) На 4 ч. сулемы берутъ 3 ч. металлической ртути, смѣсь тщательно перетираютъ въ фарфоровой или агатовой ступкѣ, пока не исчезнуть совершенно шарики ртути, смачиваютъ небольшимъ количествомъ спирта (для устраненія поднимающейся отъ сулемы пыли и ускоренія процесса) и вносятъ въ плоскую фарфоровую чашку или чугунный котель, вмазанный въ печь. Чашка или котель плотно закрываются крышками, приспособленными для этой цѣли, и нагрѣваются до тѣхъ поръ, пока масса изъ сѣрой перейдетъ въ желтовато-бѣлую. Послѣ этого снимаютъ крышку съ этихъ сосудовъ и опрокидываютъ надъ ними стеклянныя чашки, въ днѣ которыхъ сдѣланы отверстія, заткнутыя, слегка глиняными пробками, щели закладываютъ полосками бумаги, и подвергаютъ массу возгонкѣ.

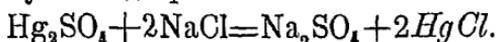
Возгоняющаяся каломель собирается въ стеклянныхъ чашкахъ въ видѣ болѣе или менѣе толстой коры кристалловъ, которую по охлажденіи вынимаютъ, разбиваютъ на куски, растираютъ съ водой и превращаютъ посредствомъ взмучиванія съ водой въ мелчайшій порошокъ. Порошкообразная каломель получается также быстрымъ охлажденіемъ паровъ ея въ большихъ желѣзныхъ или деревянныхъ ящикахъ.

2) Изъ сѣрнокислой окиси ртути каломель готовится слѣ-

дующимъ образомъ:  $\text{HgSO}_4$  смѣшивается съ металлическою ртутью и подогревается; при этомъ она переходитъ въ сѣрно-кислую закись ртути:

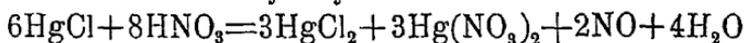


Затѣмъ прибавляютъ поваренную соль, тщательно размѣшиваютъ всю массу и подвергаютъ ее возгонкѣ.

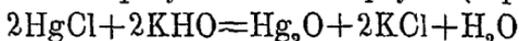


Полученная тѣмъ или другимъ путемъ каломель очищается кипяченіемъ съ алкоголемъ, причемъ вся примѣшанная къ ней сулема переходитъ въ растворъ.

**Свойства и употребленіе.** Каломель представляетъ бѣлый порошокъ, не имѣющій ни вкуса, ни запаха, нерастворимый въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. *При обливаніи амміакомъ чернѣетъ\**), но не растворяется (отличіе отъ хлористаго серебра). Перегоняется безъ плавленія и разложенія. Каломель подъ вліяніемъ свѣта разлагается и при этомъ бурѣетъ отъ выдѣляющейся ртути. Слабыя кислоты на холоду не растворяютъ каломели. При нагреваніи съ соляной кислотой она разлагается на ртуть и сулему. Хлористый калий, хлористый натрій и хлористый аммоній дѣйствуютъ въ водномъ растворѣ на каломель такимъ образомъ, что образуется сулема, которая съ этими хлористыми металлами даетъ растворимыя двойныя хлористыя соединенія; это обстоятельство особенно важно въ медицинскомъ отношеніи, такъ какъ сулема и ея производныя очень сильныя яды и слѣдовательно при приѣмѣ каломели отнюдь не слѣдуетъ принимать вышеупомянутыя хлористыя соединенія. Горячая азотная и сѣрная кислоты растворяютъ каломель, образуя соответственныя соли и сулему.



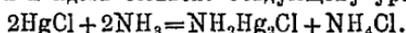
Царская водка и хлорная вода легко растворяютъ хлористую ртуть, превращая ее въ хлорную. Ыдкое кали разлагаетъ каломель, причемъ образуется закись ртути (чернаго цвѣта):



*Каломель имѣетъ среднюю реакцію; она ядовита.* Сохраняется въ темныхъ стеклянкахъ.

**Испытаніе.** Чистота каломели узнается по полнѣйшей летучести ея при нагреваніи: остатокъ укажетъ на примѣсъ песку, мѣла и проч. При нагреваніи съ ѣдкими щелочами (ѣдкимъ кали и натромъ) не должны выдѣляться пары амміака. Испы-

\*) Отъ дѣйствія амміака на каломель образуется амидное соединеніе ( $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$ ). Реакція чувствительная и идетъ согласно слѣдующему уравненію:



таніе на *сулему* производится слѣдующимъ образомъ: каломель настаивается нѣкоторое время съ горячею водою, полученная жидкость процѣживается и къ фильтрату прибавляютъ сѣрнистый водородъ (осадокъ укажетъ на присутствіе сулемы) или хлористое олово (бѣлый осадокъ, принимающій сѣрый цвѣтъ при нагрѣваніи съ соляной кислотою, также укажетъ на присутствіе сулемы).

## 62. Карболовая кислота (феноль, фениловый спиртъ), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.OH, Мол. в. 93,78,

### Acidum carbolicum.

**Приготовление.** Феноль получается въ технику изъ порціи тяжелаго (креозотнаго) каменноугольнаго масла, кипящей между 150—240°. Тяжелое масло добывается перегонкою каменноугольнаго дегтя, который получается на газовыхъ заводахъ, какъ побочный продуктъ, при сухой перегонкѣ каменнаго угля.

Порцію эту обрабатываютъ ѣдкимъ натромъ, причемъ получается фенолятъ натрія (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NaO). Послѣдній нагрѣвается до 170° и разлагается сѣрною кислотою; при этомъ образуется сѣрнокислый натрій и феноль, который подвергается дальнѣйшей очисткѣ, для каковой цѣли онъ снова переводится въ натріевое соединеніе и разлагается сѣрною кислотою.

Затѣмъ феноль промывается нѣсколько разъ водою и иногда перегоняется, причемъ собирается фракція, кипящая между 175°—210°; въ такомъ видѣ феноль поступаетъ въ продажу подъ названіемъ *сырой карболовой кислоты*. Уд. вѣсъ ея отъ 1,050—1,065 и содержитъ она около 50% фенола. Чистая, кристаллическая карболовая кислота получается повторной перегонкой сырой до тѣхъ поръ, пока главная фракція (180°—205°) не будетъ застывать при охлажденіи; феноль охлаждается въ присутствіи воды, причемъ образуетъ соединеніе C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.OH.H<sub>2</sub>O (*гидратъ фенола*); по окончаніи кристаллизаціи кристаллы перегоняются, и послѣ выдѣленія воды получается 99% феноль, изъ котораго легко приготовить химически-чистый феноль замораживаніемъ и перегонкой \*).

**Свойства.** Феноль кристаллизуется въ длинныхъ безцвѣтныхъ иглахъ уд. в. (при 0°) 1,084, которыя не измѣняются при сохраненіи въ закрытыхъ стеклянкахъ, плавятся при 40—42° и кипятъ при 181°. Пары его легко воспламеняются и, будучи

\*) *Технологія Вагнера*, р. и. *Тизенгольца*, стр. 784.

пропущены чрезъ раскаленную трубку, они разлагаются на бензолъ, нафталинъ и другіе продукты. Въ открытой чашкѣ фенолъ при обыкновенной температурѣ испаряется медленно, а при  $100^{\circ}$  быстро. Если фенолъ не совсѣмъ чистъ, то онъ плавится при болѣе низкой температурѣ, краснѣетъ и сырѣетъ на воздухѣ.

*Карболовая кислота ядовита.* Она растворяется въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, сѣрнистомъ углеродѣ, глицеринѣ и ѣдкихъ щелочахъ; нерастворима въ углекисломъ калиѣ. При  $16^{\circ}$  растворяется въ 15 частяхъ воды и способна сама растворять нѣкоторое количество воды и изъ кристаллическаго состоянія переходить въ жидкое.

20 ч. фенола даютъ съ 10 ч. крѣпкаго спирта и 1 ч. хлорнаго желѣза *зеленую жидкость*, которая остается прозрачною послѣ прибавленія большого количества воды и принимаетъ затѣмъ красивую неизмѣняющуюся фіолетовую окраску, но при этомъ необходимо, чтобы разжиженіе не превышало отношенія 2000 ч. воды на 1 ч. фенола. Это окрашивание \*) однако не наступаетъ въ присутствіи большинства минеральныхъ и органическихъ кислотъ (уксусной, щавелевой и фосфорной), растворовъ солей металловъ, уксуснокислыхъ и фосфорнокислыхъ соединений. При кипяченіи фіолетовый цвѣтъ переходитъ въ бурый, а при взбалтываніи съ хлороформомъ или бензиномъ эти послѣдніе окрашиваются въ желтоватый цвѣтъ, причемъ образуется особый слой, плавающий на поверхности жидкости. Прибавивъ къ водному раствору карболовой кислоты нѣсколько капель разбавленнаго \*\*) раствора хлорнаго желѣза, получаютъ синее или фіолетовое окрашивание, которое отъ приливанія крѣпкой уксусной кислоты переходитъ въ *кровонокранный цвѣтъ*, а отъ дѣйствія щавелевой кислоты *желтѣетъ*. Насыщенный растворъ брома въ водѣ даетъ бѣлый осадокъ (въ видѣ хлопьевъ) *трибромфенола* ( $C_6H_2Br_3OH$ ). Если къ водному раствору фенола прибавить немного амміака и пропустить чрезъ него пары брома, то образуется голубое или синее окрашивание, которое не измѣняется отъ прибавленія къ этой смѣси ээира или хлороформа, причемъ лишь водный слой является окрашеннымъ въ синій или голубой цвѣтъ, ээиръ же остается безцвѣтнымъ, а хлороформъ краснѣетъ. Отъ прибавленія спирта получается зеленый растворъ, который послѣ испаренія даетъ красный осадокъ, принимающій снова

\*) См. *H. Hager*: Руководство къ фармацевтической и медико-химической практикѣ, пер. п. р. *Дирена* и *Пеля*, стр. 43.

\*\*) Отъ крѣпкаго  $Fe_2Cl_6$  образуется бурое окрашивание.

голубой цвѣтъ отъ амміака. *Отъ кислотъ голубой цвѣтъ переходитъ въ красный*, окрашивающій также и прилитый затѣмъ эфиръ; если же будетъ прибавленъ амміакъ, то снова появляется голубое окрашиваніе, переходящее отъ эфира въ водный слой. Эта реакція вполне пригодна для открытія самыхъ малыхъ количествъ фенола: если смочить стѣнки пробирки феноломъ, содержащимъ амміакъ, то по прибавленіи нѣсколькихъ капель брома получается тотчасъ же голубое или синее окрашиваніе (*Flückiger*). Приливая къ водному раствору карболовой кислоты немного амміака и раствора *хлорноватистой кислоты извести*, получаютъ синее окрашиваніе; таковое же окрашиваніе получается послѣ прибавленія небольшого количества *анилина* и раствора *хлорноватокислаго натрія*. Если прокипятить слабый растворъ карболовой кислоты съ растворомъ *азотнокислой закиси ртути*, содержащимъ слѣды свободной азотной кислоты, то осаждается *металлическая ртуть*, а жидкость окрашивается въ *красный цвѣтъ* (*Fresenius*). Лучинка \*) или спичка соснового или елового дерева, равно какъ и многихъ другихъ древесныхъ растеній, не принадлежащихъ къ хвойнымъ, смоченная растворомъ фенола и соляной кислоты, окрашивается въ *голубой цвѣтъ*, переходящій затѣмъ въ *зеленый*; реакція обнаруживается рѣзко при непосредственномъ вліяніи солнечныхъ лучей. Растворъ молибденовой кислоты въ концентрированной сѣрной кислотѣ окрашиваетъ растворъ карболовой кислоты въ *фіолетовый цвѣтъ*. Концентрированная азотная кислота (особенно дымящаяся) сильно дѣйствуетъ на фенолъ, причемъ образуется тринитрофенолъ или *тикриновая кислота* (подробности см. дальше—пикриновая кислота). При дѣйствіи сѣрной кислоты на фенолъ образуется *сульфифенолъ*. *Растворъ фенола показываетъ нейтральную реакцію*. Онъ имѣетъ особенный характерный запахъ и жгучій ѣдкій вкусъ. Фенолъ обладаетъ въ высшей степени свойствомъ препятствовать гніенію и разложенію органическихъ веществъ. Онъ *свертываетъ блокъ*; консервирующее дѣйствіе копченія мяса слѣдуетъ приписать образуемому при этомъ фенолу. Онъ разѣдаетъ кожу (кожа бѣлѣетъ) и производитъ на ней язвы. Вообще съ феноломъ слѣдуетъ обращаться крайне осторожно. На воздухѣ фенолъ краснѣетъ. Происходитъ это по *Hager'у* вслѣдствіе поглощенія амміака кислотою, а по *Finzelberg'у* отъ сорта стекла, въ которомъ карболовая кислота сохраняется. Фенолъ сохраняется въ стеклянкахъ, снабженныхъ притертыми пробками.

\*) См. *Тихомировъ*: Курсъ фармаціи, 1886 г., стр. 264.

**Испытаніе.** Чистый феноль не долженъ краснѣть подѣ влияніемъ свѣта; онъ долженъ смѣшиваться, не окрашиваясь, съ концентрированной уксусной кислотой, спиртомъ, глицериномъ, эфиромъ, сѣрнистымъ углеродомъ, но не смѣшиваться съ бензиномъ и петролейнымъ эфиромъ. При нагрѣваніи улетучивается безъ остатка, горитъ неяркимъ краснымъ пламенемъ, выдѣляя обильную копоть. Слабые растворы чистаго фенола смѣшиваются съ азотной, сѣрной и соляной кислотами, съ хлористымъ и азотнокислымъ баріемъ, съ ѣдкимъ кали и натромъ, съ углекислымъ натріемъ \*).

**Употребленіе.** Феноль употребляется, какъ реактивъ на азотнокислыя соли (см. свойства азотной кислоты). Кроме того карболовая кислота употребляется въ лабораторіяхъ для полученія пикриновой и сульфифеноловой кислотъ.

Послѣдняя готовится раствореніемъ 50 гр. фенола въ крѣпкой сѣрной кислотѣ (66°В.); сѣрной кислоты нужно брать столько, чтобы получилось 100 к. с. раствора; примѣняется сульфифеноловая кислота при опредѣленіи азота по способу *Кьельдаля*.

**Продажная карболовая кислота.** Кроме химически-чистой карболовой кислоты имѣется въ продажѣ менѣ чистые сорта съ темп. плавленія 34—35° и сырая карболовая кислота.

## 63. Карминъ.

### Carmin.

**Приготовленіе.** Составъ кармина непостояненъ и зависитъ отъ способа его приготовленія. Существуетъ довольно много рецептовъ приготовленія кармина; приведемъ одинъ изъ наиболѣе употребительныхъ, дающій хорошіе результаты: кипятятъ 500 гр. мелко истолченной кошенили съ 15 литрами воды въ теченіе  $\frac{1}{4}$  часа, затѣмъ прибавляютъ 30 гр. виннаго камня, снова кипятятъ (10 минутъ), прибавляютъ 15 гр. квасцовъ и еще разъ кипятятъ въ продолженіе двухъ минутъ. Жидкость фильтруютъ и оставляютъ стоять въ плоскихъ сосудахъ. Выдѣляющійся при этомъ карминъ тщательно промывается водой и сушится при низкой температурѣ.

**Свойства.** По *Liebermann*'у карминъ представляетъ сложное соединеніе глинозема, извести, кошенильнаго пигмента и бѣлковыхъ веществъ, содержащихся въ кошенили. *Feitler* \*\*),

\*) Объ опредѣленіи содержанія фенола въ неочищенной карболовой кислотѣ см. *Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie* 1887 г., стр. 391 и тотъ же журналъ за 1886 г., стр. 160.

\*\*) *Z. f. angew. Chemie* 1892 г., стр. 136.

изслѣдовавшій много хорошихъ сортовъ кармина, нашелъ слѣдующія колебанія въ процентномъ составѣ ихъ главныхъ составныхъ частей: воды—13,15% до 17%; золы—6,87% до 9,18%; азотистыхъ соединений—20% до 27%; пигмента—45,43% до 56,36%. Зола содержала главнымъ образомъ известъ и глиноземъ.

Карминъ легко растворяется въ амміакѣ, по разбавленіи же раствора водой карминъ снова выдѣляется. Щавелевокислый аммоній не выдѣляетъ изъ раствора кармина въ амміакѣ ни извести, ни глинозема. Кислоты при обыкновенной температурѣ не разлагаютъ кармина; при продолжительномъ же нагрѣваніи кармина съ довольно крѣпкими кислотами выдѣляется красящее вещество.

**Испытаніе.** Достоинство кармина очень удобно опредѣлять колориметрически. Помѣщаютъ рядомъ двѣ одинаковыя бюретки; въ одну изъ нихъ наливаютъ опредѣленный растворъ кармина уже извѣстнаго достоинства, въ другую такой же растворъ испытуемаго кармина и сравниваютъ ихъ цвѣта. Если цвѣта различны, то въ болѣе окрашенный растворъ приливаютъ воды, пока цвѣта не сравняются.

*Настоящій карминъ изъ кошенили долженъ совершенно растворяться въ амміакѣ* (нерастворимыя соединенія указываютъ на примѣсь искусственныхъ пигментовъ азокрасокъ, бибрихшарлаха и др.).

**Употребленіе.** Карминъ имѣетъ очень широкое примѣненіе въ микроскопической техникѣ. Здѣсь мы приведемъ только наиболѣе употребительныя карминовыя краски.

1. *Карминовокислый аммоній по Hartig'у* готовится слѣдующимъ образомъ: обливаютъ водой мелко истертый порошокъ кармина и при взбалтываніи приливаютъ амміака до полного растворенія кармина. Жидкость фильтруется и при слабомъ нагрѣваніи выпаривается до-суха. Сухой порошокъ по мѣрѣ надобности растворяютъ въ водѣ. По *Бахману* растворъ кармина лучше всего готовить такъ: берутъ 2—4 децигр. хорошаго кармина, растираютъ его въ мелкій порошокъ, обливаютъ 30 гр. дистиллированной воды и приливаютъ нѣсколько капель амміака. Часть кармина растворяется, жидкость фильтруютъ и оставляютъ стоять на воздухѣ, пока не пропадетъ запахъ амміака, затѣмъ къ ней приливаютъ 30 гр. глицерина и 8 к. с. спирта.

2. *Карминъ Турша съ бурой:* растворяютъ 4 ч. буры въ 56 ч. воды, къ раствору прибавляютъ 1 ч. кармина и 56 ч. абсолютнаго алкоголя и затѣмъ фильтруютъ.

3. *Пикрокарминъ по Фрею:* смѣшиваютъ 1 гр. кармина,

4 к. с. амміака и 200 к. с. дистиллированной воды; къ смѣси прибавляютъ 5 гр. пикриновой кислоты, взбалтываютъ и сливаютъ съ пикриновой кислоты, которая не перешла въ растворъ. Слитую жидкость оставляютъ стоять въ теченіе нѣсколькихъ дней и по временамъ ее взбалтываютъ. Затѣмъ ее переливаютъ въ плоскую чашку и даютъ жидкости испаряться при обыкновенной температурѣ, причемъ выпадаетъ красный порошокъ. Испареніе длится нѣсколько недѣль. Красный порошокъ собирается и обливается 50 ч. воды, черезъ нѣсколько дней жидкость фильтруютъ, причемъ она должна быть желтовато-краснаго цвѣта и не пахнуть амміакомъ. Капля жидкости должна оставлять на фильтровальной бумагѣ желтое пятно съ красными краями. Для сохраненія препарата очень полезно прилить въ него нѣсколько капель карболовой кислоты.

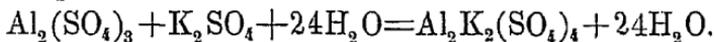
4. *Карминъ Гренахера съ квасцами*: кипятятъ минутъ 10—20 растворъ квасцовъ (1—5%) съ порошкомъ кармина ( $\frac{1}{2}$ —1%). По охлажденіи фильтруютъ и прибавляютъ ничтожное количество карболовой кислоты.

**Продажный карминъ** очень часто содержитъ примѣсь глинозема, крахмала, кирпичнаго порошка и др. См. также испытаніе.

## 64. Квасцы (калійные), $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ , Мол. в. 946,46.

### Alumen.

**Приготовленіе.** Лабораторнымъ путемъ квасцы могутъ быть получены выпариваніемъ смѣшанныхъ растворовъ сѣрнокислаго калия и сѣрнокислаго глинозема:



Въ технику квасцы готовятся въ большомъ количествѣ изъ квасцоваго камня (алюнита), изъ квасцовыхъ сланцевъ или квасцовыхъ земель, изъ глины, криолита и боксита. Необходимый для добыванія квасцовъ сѣрнокислый глиноземъ можетъ быть приготовленъ и въ лабораторіи дѣйствіемъ сѣрной кислоты на глину или криолитъ. Потребная для этой цѣли глина должна содержать мало желѣза, кальція, магнія и органическихъ веществъ, т. е. она не должна быть слишкомъ красной или черной. Лучше всего, конечно, для этой цѣли годится фарфоровая глина (каолинъ), представляющая собою чистѣйшее видоизмѣненіе обыкновенной глины, но она стоитъ сравнительно дорого. Глина прокаливается въ большихъ глиняныхъ тигляхъ, затѣмъ измелчается въ ступкахъ въ очень тонкій порошокъ, не больше булавочной головки, просѣивается и смѣ-

шивается съ горячей сѣрной кислотой въ 50°В (не крѣпче). *На 100 ч. глины берутъ 150 ч. сѣрной кислоты.* Работа ведется подъ тягой въ фарфоровыхъ или каменныхъ чашкахъ. Кислота должна притекать медленно и слѣдуетъ наблюдать за тѣмъ, чтобы при приливаніи ея содержимое чашекъ тщательно размѣшивалось толстыми стеклянными палочками. Масса сильно вспучивается, пѣнится вслѣдствіе выдѣленія  $\text{SiO}_2$ . По окончаніи реакціи (спустя 24 ч. масса перестаетъ увеличиваться въ объемѣ) прекращаютъ размѣшивание. Тѣстообразную массу, затвердѣвающую черезъ сутки, разбиваютъ на небольшіе кусочки, вносятъ ихъ въ свинцовыя сковородки и выщелачиваютъ горячею водою. Полученный щелокъ процѣживается, упаривается до 25°В. и выкристаллизовывается. Для полученія квасцовъ готовятъ насыщенный растворъ сѣрнокислаго глинозема и дѣйствуютъ на этотъ послѣдній горячимъ растворомъ сѣрнокислаго калия, смѣсь упаривается и подвергается кристаллизаціи. Такимъ образомъ получаютъ *калійные квасцы*. Если-бы вмѣсто  $\text{K}_2\text{SO}_4$  къ сѣрнокислому глинозему прибавили сѣрнокислаго натрія ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) или сѣрнокислаго аммонія  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , то получились бы *натровые* или *амміачные квасцы* \*).

**Свойства и употребленіе.** Калійные квасцы кристаллизуются въ октаэдрахъ. Они имѣютъ сладкій вязущій вкусъ и легко растворимы въ горячей водѣ. *Растворъ квасцовъ показываетъ кислую реакцію.* Калійные квасцы на воздухъ почти не вывѣтриваются. При слабомъ нагрѣваніи калійные квасцы сначала плавятся въ своей кристаллизаціонной водѣ, потомъ постепенно теряютъ ее, превращаясь въ легкую пористую массу, извѣстную подъ именемъ *ожженныхъ квасцовъ*, представляющихъ бѣлый порошокъ, трудно растворимый въ водѣ.

Квасцы имѣютъ большое примѣненіе въ технику красильнаго искусства (гдѣ они употребляются какъ протрава) и въ бумажномъ производствѣ (гдѣ они употребляются для того, чтобы сдѣлать нерастворимымъ прибавленный къ бумажной массѣ клей). Наконецъ, квасцы служатъ для приготовленія такъ называемой *красной протравы* (уксуснокислый глиноземъ). Выдающееся техническое значеніе имѣютъ только калійные и амміачные квасцы; натріевые же квасцы, благодаря своей легкой растворимости и способности вывѣтриваться, вовсе не употребляются. Калійные квасцы труднѣе другихъ растворяются въ водѣ, а слѣдовательно лучше кристаллизуются и ихъ можно легко получить въ чистомъ видѣ. Случается очень часто,

\*) Для образованія квасцовъ требуется на 100 ч.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ —50 ч.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или 48 ч.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

что растворъ обыкновенныхъ квасцовъ, показывающій кислую реакцію, слишкомъ вредитъ окраскѣ, тогда употребляютъ такъ называемые *нейтральные квасцы* \*), извѣстные также подъ именемъ *римскихъ* или *кубическихъ*.

100 ч. воды растворяютъ:

	калій. квасцовъ.	амміачн. квасцовъ.		калій. квасцовъ.	амміачн. квасцовъ.
при 0° С. .	3,90 ч.	5,22 ч.	при 60° С. .	66,65 ч.	51,29 ч.
» 10° » .	9,52 »	9,16 »	» 70° » .	90,67 »	71,97 »
» 20° » .	15,13 »	13,66 »	» 80° » .	134,47 »	103,08 »
» 30° » .	22,01 »	19,29 »	» 90° » .	209,33 »	187,82 »
» 40° » .	30,92 »	27,27 »	» 100° » .	357,48 »	421,90 »
» 50° » .	44,11 »	36,51 »			

**Испытаніе.** Водный растворъ квасцовъ долженъ быть безцвѣтнымъ и не давать осадка отъ *желтой кровяной соли*; это укажетъ на *отсутствіе солей окиси желѣза*, что очень важно въ красильномъ дѣлѣ и въ медицинѣ, гдѣ квасцы имѣютъ также большое примѣненіе. Въ отсутствіи желѣза убѣждаются также помощью роданистаго калия (не должно образоваться краснаго окрашиванія).

## 65. Кислородъ, O, Ат. в. 15,96.

### Оxygenium.

**Приготовленіе.** Для полученія кислорода въ небольшомъ количествѣ готовятъ смѣсь изъ равныхъ частей сухой бертоллетовой соли и чистаго предварительно прокаленного песка. Смѣсь нагрѣваютъ въ маленькой тугоплавкой ретортѣ. Нагрѣваніе должно усиливать постепенно и, въ случаѣ если выдѣленіе газа будетъ идти слишкомъ энергично, отнимаютъ на нѣкоторое время горѣлку или уменьшаютъ пламя. Для очищенія и обезвоживанія выдѣляющагося кислорода его пропускаютъ черезъ вульфову стклянку съ растворомъ фѣдкаго натра (1 ч. на 3 ч. воды) и черезъ крѣпкую сѣрную кислоту.

При полученіи кислорода въ сравнительно большихъ количествахъ всего удобнѣе поступать слѣдующимъ образомъ: въ желѣзную реторту, состоящую изъ двухъ плотно привинчивающихся другъ къ другу полушарій, насыпается смѣсь изъ рав-

\*) *Римскіе, нейтральные* или *кубическіе* квасцы готовятъ слѣдующимъ образомъ: растворъ обыкновенныхъ октаэдрическихъ (кислыхъ) квасцовъ смѣшиваютъ съ небольшимъ количествомъ соды или поташа до появленія муты, не исчезающей при вбалтываніи, или настаиваютъ этотъ растворъ съ гидратомъ глинозема при обыкновенной температурѣ; при этомъ получается совершенно нейтральная жидкость, которую и выкристаллизовываютъ.

ныхъ частей бертолетовой соли и перекиси марганца. Смѣсь должна заполнять не болѣе половины нижней части реторты. Верхняя часть реторты снабжена газоотводной трубкой. Выдѣленіе кислорода идетъ очень легко и равномерно, нагрѣваніе производится обыкновенной газовой горѣлкой. При этомъ способѣ полученія кислорода необходимо во избѣжаніе взрыва обратить вниманіе на то, чтобы перекись марганца не содержала въ себѣ примѣси органическихъ веществъ.

Очень удобный лабораторный способъ полученія кислорода состоитъ въ нагрѣваніи, въ обыкновенной ретортѣ съ отводной трубкой, смѣси двухромовокалиевой соли и сѣрной кислоты. Въ колбу всыпають сначала мелкій порошокъ двухромовокалиевой соли и затѣмъ при помѣшиваніи приливають крѣпкой сѣрной кислоты, пока не получится жидкое тѣсто.

Слѣдующіе два способа даютъ возможность получать кислородъ при обыкновенной температурѣ и притомъ такъ, что является возможность регулировать струю газа. Прессуютъ бѣлизную известь и кусочками ея наполняютъ аппаратъ *Китта*; при приливаніи продажной перекиси водорода выдѣляется кислородъ. *Неуманн* предложилъ дѣйствовать въ *киттовскомъ* аппаратѣ слабой соляной кислотой на кубики, сформованные изъ 2-хъ частей перекиси барія, 1 ч. перекиси марганца и 1 ч. гипса. Такъ какъ рядомъ съ кислородомъ въ аппаратѣ образуются также небольшія количества хлора, то необходимо промыть полученный газъ, т. е. пропустить его черезъ какую нибудь щелочь \*).

Въ тѣхъ случаяхъ, когда требуется добывать кислородъ въ маломъ количествѣ, можно пользоваться *красною окисью ртути* ( $\text{HgO}$ ), которая при нагрѣваніи разлагается на ртуть и кислородъ, или *полухлористой мѣдью*. Последняя отличается способностью поглощать при обыкновенной температурѣ кислородъ изъ воздуха и выдѣлять его снова при накаливаніи. Бѣлая полухлористая мѣдь (получающаяся очень легко при осажденіи раствора мѣднаго купороса, разбавленнаго соляною кислотой, фосфорноватистоизвестковою солью) смачивается водою и оставляется въ плоскомъ сосудѣ на воздухѣ при обыкновенной температурѣ. При этомъ полухлористая мѣдь притягиваетъ кислородъ воздуха и становится зеленою (образуется хлорокись мѣди— $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ ). При накаливаніи этого зеленого соединенія выдѣляется кислородъ и остается первоначально взятая полухлористая мѣдь, которая можетъ быть снова употреблена для

\*) См. Техникъ 1888 г., № 154, стр. 93.

поглощенія кислорода (*Менделѣевъ*). *A. Guyard* \*) предлагаетъ получить кислородъ дѣйствиємъ крѣпкой  $\text{HNO}_3$  на  $\text{KMnO}_4$  при обыкновенной температурѣ; при этомъ образуется  $\text{KNO}_3$  и свободная марганцовая кислота, которая въ свою очередь разлагается на  $\text{MnO}_2$  и  $\text{O}$ . Если выдѣленіе кислорода прекращается, то сосудъ, въ которомъ добывается газъ, опускается въ горячую воду.

**Свойства и испытаніе.** Чистый кислородъ есть прозрачный безцвѣтный газъ безъ запаха и вкуса; онъ долженъ мгновенно зажигать тлѣющую лучину и не производить муты ни въ известковой водѣ, ни въ растворѣ азотносеребряной соли.

**Употребленіе.** Кислородъ употребляется при органическихъ анализахъ для сожиганія органическихъ тѣлъ.

**Продажный кислородъ.** Въ послѣднее время въ лабораторную практику вошелъ продажный сжатый кислородъ въ стальной бомбѣ. Кислородъ этотъ содержитъ всегда примѣсь азота (1—5%) и нѣкоторое количество влажности.

## 66. Кислый сѣрнистокислый натрій, $\text{NaHSO}_3$ , Мол. в. 103,86.

### *Natrium bisulfurosum.*

**Приготовленіе\*\*).** Нагрѣваютъ въ колбѣ 5 ч. листовой мѣди (или мѣдныхъ стружекъ) съ 20 ч. англійской сѣрной кислоты. Образующуюся при этомъ сѣрнистую кислоту ( $\text{SO}_2$ ) пропускаютъ сначала черезъ промывную стеклянку съ водою и затѣмъ проводятъ ее въ колбу, наполненную до половины 4 ч. очищеннаго кислаго углекислаго натрія ( $\text{NaHCO}_3$ ) или 7 ч. чистаго кристаллическаго углекислаго натрія ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и отъ 20 до 30 ч. воды, до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе угольной кислоты. Растворъ, обладающій въ сильной степени запахомъ сѣрнистой кислоты, хранятъ въ плотно закупоренной стеклянкѣ.

**Свойства.** Кислый сѣрнистокислый натрій представляетъ бѣлый, сильно пахнущій сѣрнистой кислотой, порошокъ; на воздухѣ выдѣляетъ сѣрнистый газъ и притягиваетъ кислородъ; способенъ соединяться со многими веществами; растворяетъ сѣру, причемъ образуется *сѣрноватистокислый натрій* ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); даетъ кристаллическія соединенія съ альдегидами и кетонами (часто принимаемая реакція для очищенія этихъ соединеній); растворяетъ

\*) *Fresenius*: Z. f. Analyt. Chemie 1883, стр. 240.

\*\*\*) См. *Р. Фрезеніусъ*: Руководство къ качеств. химич. анализу, пер. и редак. *А. П. Сабантеева* 1881, стр. 71.

многія основанія, превращая ихъ въ двойныя соли сѣрнистой кислоты. *Водный растворъ имѣетъ кислую реакцію.*

**Испытаніе.** При выпариваніи съ чистою сѣрною кислотою, растворъ кислаго сѣрнистокислаго натрія, выдѣляя большое количество сѣрнистой кислоты, долженъ давать такой остатокъ, водный растворъ котораго не измѣняется отъ сѣрнистаго водорода и при нагрѣваніи съ растворомъ молибденокислаго аммонія съ примѣсью азотной кислоты не окрашивается въ желтый цвѣтъ и не даетъ осадка.

**Количественное опредѣленіе** совершается по способу *Бунзена* титрованіемъ іодомъ: 5 гр. соли растворяютъ въ 1 литрѣ прокипяченной и охлажденной въ закрытомъ сосудѣ дистиллированной воды. Изъ этого литра отмѣриваютъ пипеткой нѣкоторое количество раствора и разбавляютъ кипяченой водой такъ, чтобы 100 к. с. жидкости содержали не болѣе 0,04 SO<sub>2</sub>. Затѣмъ къ жидкости прибавляютъ крахмального клейстера и титруютъ <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-іоднымъ растворомъ. 1 к. с. <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-нормального іоднаго раствора соотвѣтствуетъ 0,003195 гр. SO<sub>2</sub>.

Кислыя сѣрнистокислыя соли могутъ быть опредѣлены также алкалометрически; индикаторомъ можетъ служить метилоранжъ (*Лунге*). Лакмусъ и фенацетолинъ для этого случая непригодны. Методъ этотъ подробно описанъ у *Мора*—*Titrimethode* и въ *Dingler's polyt. Journal* 250,530. Объ отношеніи различныхъ индикаторовъ и о возможности опредѣленія сѣрнистой кислоты въ присутствіи другихъ кислотъ см. *Ch. Blarez: Comptes rendus* 103,69.

**Употребленіе.** Сѣрнистая кислота, соединяясь съ кислородомъ, легко переходитъ въ сѣрную кислоту. Поэтому она считается однимъ изъ самыхъ сильныхъ возстановляющихъ средствъ. Такое же дѣйствіе оказываетъ кислый сѣрнистокислый натрій въ присутствіи кислотъ. Чаще всего имъ пользуются для превращенія мышьяковой кислоты въ мышьяковистую, хромовой кислоты въ окись хрома, окиси желѣза въ закись. Кромѣ того его употребляютъ для выдѣленія растворимаго въ немъ сѣрнистаго мышьяка отъ нерастворимыхъ сѣрнистыхъ соединений сурьмы и олова.

**Продажный кислый сѣрнистокислый натрій.** Въ продажѣ находятся слѣдующіе сорта: *Natrium bisulfurosum siccum technicum* и *Natrium bisulfurosum siccum purum*; для аналитическихъ цѣлей имѣется специальный препаратъ; этотъ послѣдній не долженъ содержать примѣсей мышьяка. При высушиваніи на воздухѣ кислый сѣрнистокислый натрій, какъ извѣстно, теряетъ всегда нѣкоторое количество сѣрнистой кислоты и потому даже лучшіе препараты содержатъ около 90—95% соли.

## 67. Кислый сѣрноокислый калий, $\text{KHSO}_4$ , Мол. в. 135,85.

### Kalium bisulfuricum.

**Приготовление \*).** Смѣшиваютъ въ платиновой чашкѣ или большомъ платиновомъ тиглѣ 87 ч. средняго сѣрноокислаго калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) съ 49 ч. чистой *крьткою* сѣрной кислоты, умѣренно накалываютъ до тѣхъ поръ, пока масса сдѣлается прозрачной какъ вода, переливаютъ ее въ платиновую, фарфоровую или другую какую-нибудь чашечку, помѣщенную въ холодную воду, и затѣмъ, когда она совершенно затвердѣетъ, разбиваютъ на куски.

**Свойства.** Эта соль растворима въ водѣ и кристаллизуется ромбоэдрами, плавится при  $200^\circ$ . При нагрѣваніи выше температуры плавленія (именно выше  $600^\circ$ ) кислая соль выдѣляетъ всю содержащуюся въ ней кислоту, оставляя вновь среднюю соль. *Растворъ показываетъ кислую реакцію.* Сохранять въ тщательно закупоренныхъ стекляшкахъ.

**Испытаніе.** Растворъ кислаго сѣрноокислаго калия (1:20) долженъ быть прозрачнымъ и не измѣняться отъ сѣроводорода, амміака и сѣрнистаго аммонія (*металлы*). Растворъ препарата (1:30) не долженъ давать мути при приливаніи азотнокислаго серебра (*хлоръ*).

*На мышьякъ* испытаніе производится въ *аппаратъ Марша* совершенно такъ же, какъ описано для соды (см. сода). Для опыта нужно брать 2 гр. соли.

**Количественное опредѣленіе** сводится къ опредѣленію сѣрной кислоты и калия. *Сѣрная кислота* опредѣляется вѣсовымъ путемъ при помощи хлористаго барія или объемнымъ—титрованіемъ нормальнымъ растворомъ щелочи. Одинъ к. с. нормальнаго раствора щелочи соотвѣтствуетъ  $0,13585 \text{ KHSO}_4$ . *Калий* опредѣляется такъ: къ водному раствору осторожно приливаютъ хлористаго барія для удаленія сѣрной кислоты, фильтруютъ, растворъ сгущаютъ и осаждаютъ калий хлорной платиной.

**Употребленіе.** Кислый сѣрноокислый калий при температурѣ плавленія растворяетъ и разлагаетъ многія такія тѣла, которыя мокрымъ путемъ разлагаются съ трудомъ и несовершенно, напр. прокаленный глиноземъ, титановая кислота, хромовая желѣзная руда и т. д., благодаря чему эта соль часто употребляется для растворенія этихъ тѣлъ. Плавленіе съ кислымъ сѣрноокислымъ калиемъ производится въ платиновыхъ сосудахъ.

\*) См. *Р. Фрезениусъ*: Руководство къ качеств. химич. анализу, п. п. р. *А. П. Сабатьева* 1881, стр. 92 и *Hütte*: Taschenbuch f. Chemiker и т. д. 1883, стр. 238.

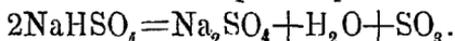
**Продажный кислый сѣрнокислый калий.** Кромѣ чистаго препарата въ продажѣ встрѣчаются сорта  $\text{KHSO}_4$ , получающіеся какъ побочный продуктъ при различныхъ производствахъ и содержащіе разныя примѣси.

## 68. Кислый сѣрнокислый натрій, $\text{NaHSO}_4$ , Мол. в. 119,82.

### *Natrium bisulfuricum.*

**Приготовление.** Кислый сѣрнокислый натрій готовится такъ же, какъ и  $\text{KHSO}_4$ , причѣмъ употребляютъ 71 ч. средняго сѣрнокислаго натрія ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и 49 ч. крѣпкой сѣрной кислоты.

**Свойства.**  $\text{NaHSO}_4$  кристаллизуется въ большихъ кристаллахъ, растворимыхъ въ водѣ. При нагрѣваніи они разлагаются:



*Водный растворъ обладаетъ сильно кислой реакціей.*

**Испытаніе.** См. кислый сѣрнокислый калий.

**Количественное опредѣленіе** производится слѣдующимъ образомъ: взвѣшенное количество препарата растворяется въ водѣ, осаждаютъ сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ и затѣмъ взвѣшиваютъ сѣрнокислый барій. Къ фильтрату отъ сѣрнокислаго барія прибавляютъ избытокъ сѣрной кислоты, выпариваютъ, прокалываютъ остатокъ съ углекислымъ аммоніемъ для удаленія избытка сѣрной кислоты. Остающійся сѣрнокислый натрій взвѣшивается. Если хотятъ въ остаткѣ опредѣлить калий, то по раствореніи его прибавляютъ хлористаго барія, отфильтровываютъ и осаждаютъ калий хлорной платиной. Содержаніе сѣрной кислоты можно опредѣлить титрованіемъ нормальнымъ растворомъ щелочи (индикаторомъ можетъ служить лакмусъ), 1-му к. с. нормальнаго раствора которой соотвѣтствуетъ 0,11982  $\text{NaHSO}_4$ .

**Употребленіе.** См. кислый сѣрнокислый калий.

**Продажный кислый сѣрнокислый натрій** обыкновенно содержитъ нѣсколько менѣе сѣрной кислоты, чѣмъ слѣдуетъ по формулѣ.  $\text{NaHSO}_4$  встрѣчается въ продажѣ въ видѣ сплавленной массы и въ видѣ кристалловъ. Имѣется также нечистый препаратъ, содержащій примѣсь мышьяка и желѣза.

## 69. Кораллинъ.

### *Corallin.*

**Приготовление** \*).  $1\frac{1}{2}$  ч. фенола нагрѣваются съ 2 ч. крѣп-

\*) См. *Муспраттъ*: Теорет., практ. и аналитич. химія, пер. п. ред. *Киттары*, т. I, стр. 1022.

кой сѣрной кислоты (66°B.) на водяной банѣ часовъ 10; къ полученному сульфифенолу прибавляютъ 1 ч. обезвоженной щавелевой кислоты и продолжаютъ нагрѣваніе при 150°С. до тѣхъ поръ, пока масса, по охлажденіи, будетъ густой, вязкой; тогда ее выливаютъ въ воду, отмываютъ избытокъ сѣрной и щавелевой кислотъ и фенола, пропуская въ воду паръ. По охлажденіи выдѣляется смолообразное вещество, хрупкое, съ сильнымъ металлическимъ блескомъ, растворимое щелочами, при окрашиваніи раствора въ красивый красный цвѣтъ. Если растворить эту смолу въ амміакѣ и выпарить амміачный растворъ, то остается аморфное шеллаку подобное тѣло—*розоловая кислота* (Rosolsäure), называемое *ауриномъ* (Aurin), имѣющимъ формулу:  $C_{20}H_{16}O_3$ ; оно растворяется въ алкогольѣ, окрашивая растворъ желтымъ цвѣтомъ. Нагрѣвая въ закрытомъ сосудѣ около 150°С. одну часть аурина съ 3 ч. нашатырнаго спирта въ теченіе 3 часовъ, получаютъ соединеніе аурина съ амміакомъ, извѣстное подъ именемъ *кораллина* или *неонина*.

Реактивъ сохраняется въ хорошо закупоренныхъ стеклянкахъ.

**Употребленіе.** Розоловая кислота или соединеніе ея съ амміакомъ (кораллинъ) употребляется въ химическихъ лабораторіяхъ, какъ индикаторъ при титрованномъ анализѣ. Помощью этого реактива можно очень легко открыть малѣйшіе слѣды кислоты или щелочи въ испытуемомъ растворѣ. Если къ спиртовому раствору розоловой кислоты, имѣющему желтый цвѣтъ (съ оранжевымъ оттѣнкомъ), прибавить немного амміака, ѣдкаго кали или натра, то жидкость сразу принимаетъ *красивый пунцовый цвѣтъ*, который быстро пропадаетъ по приливаніи кислоты, причемъ растворъ обратно окрашивается въ желтый цвѣтъ. Переходы цвѣтовъ вполне ясны. Этотъ реактивъ съ успѣхомъ можетъ замѣнить въ лабораторіяхъ лакмусовую тинктуру и лакмусовыя реактивныя бумажки. Мы всегда пользуемся спиртовымъ растворомъ розоловой кислоты для опредѣленія щелочности воды и сахарныхъ растворовъ. Реакція гораздо чувствительнѣе, чѣмъ съ красной лакмусовой бумагой.

## 70. Крахмаль, $C_6H_{10}O_5$ , Мол. в. 161,62.

### А т у л и т.

**Приготовленіе.** Крахмаль готовится въ большихъ количествахъ фабричнымъ путемъ изъ картофеля, пшеницы, кукурузы и друг. растений. Въ виду того, что крахмаль очень часто употребляется въ химическихъ лабораторіяхъ, ситцепечатномъ дѣлѣ, бумажномъ и другихъ производствахъ, мы считаемъ не лиш-

нимъ описать здѣсь вкратцѣ его *свойства* и способъ его *испытанія*.

**Свойства \*).** Крахмалъ представляетъ порошокъ бѣлаго цвѣта, не имѣющій вкуса и запаха. Подъ микроскопомъ онъ является въ видѣ зернышекъ различной формы и величины, смотря по растенію (картофель отъ 0,14 до 0,18 мм., пшеница 0,04 и т. д.). Уд. в. крахмала, высушеннаго при 100°, около 1,6. Крахмалъ легко поглощаетъ атмосферную влагу (до 50%) и выдѣляетъ ее снова при нагрѣваніи до 100—110°. Будучи нагрѣтъ отъ 160° до 200°, крахмалъ превращается въ растворимый въ водѣ *декстринь*; при болѣе высокой температурѣ крахмалъ обугливается. Отъ дѣйствія слабой азотной кислоты (при нагрѣваніи до 110°) или слабой сѣрной кислоты (при кипяченіи) крахмалъ также переходитъ въ декстринь. Водный настой солода, приготовленный на холоду, не дѣйствуетъ на сухой крахмалъ, но на клейстеръ дѣйствіе его почти мгновенное; если развести крахмальный клейстеръ, нагрѣтый до 70°, настоемъ солода, то онъ также превращается въ декстринь. Крахмалъ непосредственно не бродитъ въ присутствіи дрожжей, но послѣ дѣйствія солода пивныя дрожжи возбуждаютъ спиртовое броженіе. Дѣйствіе солода зависитъ отъ образующагося при проростаніи сѣмянъ пшеницы и ячменя азотистаго вещества, называемаго *діастазомъ*.

Въ водѣ крахмалъ нерастворимъ, если зерна его цѣлы; при растираніи съ водою онъ частью растворяется. Въ винномъ спиртѣ и эфирѣ крахмалъ также нерастворимъ; нагрѣтый съ водою выше 60° онъ разбухаетъ, причемъ зернышки значительно увеличиваются въ объемъ (до 30 разъ), лопаются и образуютъ жидкую, клейкую массу съ сильнымъ правымъ вращеніемъ, пзвѣстную подъ названіемъ *клейстера*; послѣдній фильтруется очень трудно, если даже будетъ сильно разведенъ водою. Если клейстеръ кипятить долгое время съ большимъ количествомъ воды, то отдѣльныя частицы крахмала дѣлаются такъ мелки, что проходятъ сквозь фильтр, а при дальнѣйшемъ кипяченіи и совершенно растворяются. Изъ полученнаго свѣтлаго раствора спиртъ осаждаетъ бѣлый, аморфный, растворимый въ водѣ порошокъ (*растворимый крахмалъ*).

При продолжительномъ взбалтываніи на холоду крахмала съ насыщенными растворами нѣкоторыхъ солей (іодистаго калия; іодистаго натрія, азотнокислаго натрія, уксуснокислаго натрія

\*) *Н. Меншуткинъ*: Лекціи органич. химіи, 1891 г., стр. 433; *В. А. Тихомировъ*: Курсъ Фармаціи, 1886 г., стр. 248; *К. Шорлеммеръ*: Краткій учебникъ химіи углерод. соедин., перев. *М. Львова*, 1876, стр. 422.

и хлоральгидрата) также происходит сильное разжижение, какъ бы раствореніе крахмала, причемъ, по разведеніи водою отстоявшейся смѣси, получается фильтраціею совершенно прозрачная жидкость, *амилогенъ*, вращающая плоскость поляризаціи вправо. *Крахмалъ (въ присутствіи воды) окрашивается свободнымъ іодомъ въ синій цвѣтъ*. Это окрашивание при нагрѣваніи исчезаетъ и повторяется снова при охлажденіи. *Высушенный крахмалъ даетъ съ іодомъ темно-бурое окрашивание, переходящее въ синее по прибавленіи небольшого количества воды*. Бромъ окрашиваетъ крахмалъ въ оранжево-красный цвѣтъ.

Крѣпкая сѣрная и азотная кислоты растворяютъ крахмалъ на холоду. Изъ раствора крахмала въ концентрированной азотной кислотѣ, при дѣйствіи воды, осаждается въ видѣ бѣлаго порошка нитросоединеніе, извѣстное подъ именемъ *ксилويدина*  $[C_6H_5(NO_2)O_4]$  и отличающееся сильно взрывчатыми свойствами.

Изъ теплаго раствора крахмала известь, баритовая вода, основной уксуснокислый свинецъ осаждаютъ нерастворимыя соединенія металлическихъ окисловъ съ крахмаломъ.

При обработкѣ крахмала хлоромъ или соляною кислотою, совместно съ перекисью марганца, получается *хлораль*.

**Испытаніе \*).** 1) На минеральные примѣси (гипсъ, тяжелый шпатель, глауберову соль, бѣлую глину, мѣдь и т. п.): къ 10 к. с. дистиллированной воды прибавляютъ 5 к. с. 25% азотной кислоты и обливаютъ этой жидкостью одинъ граммъ испытуемаго крахмала въ стеклянной колбочкѣ, которую ставятъ въ сосудъ съ кипящей водою и время отъ времени взбалтываютъ до совершеннаго растворенія крахмала; затѣмъ выпариваютъ жидкость до половины объема и разбавляютъ равнымъ количествомъ воды. При чистомъ, не фальсифицированномъ вышеупомянутымъ примѣсямъ, крахмалъ жидкость остается совершенно прозрачною или мутится весьма слабо и, кромѣ того, не даетъ никакого осадка послѣ смѣшенія съ ѣдкимъ амміакомъ, азотнобаріевою и азотносеребряною солями. 2) На примѣсь обыкновенной муки: около грамма испытуемаго крахмала обливаютъ въ фарфоровой чашкѣ 180—200 к. с. воды, нагрѣваютъ до кипѣнія и затѣмъ старательно размѣшиваютъ при помощи стеклянной палочки. Если къ крахмалу подмѣшана мука, то при размѣшиваніи происходитъ густая пѣна, которая держится продолжительное время, между тѣмъ, какъ чистый крахмалъ не даетъ при размѣшиваніи ни малѣйшей пѣны.

\*) См. «Техникъ», 1884 г., № 55, стр. 109.

Подробности объ изслѣдованіи крахмала см. *Важель*: Руководство къ техническому анализу п. р. *Тавильдарова*, 1887, стр. 372.

## 71. Крахмальный клейстеръ.

**Приготовление** \*). 1 ч. чистаго, хорошаго крахмала растирають въ мелкій порошокъ, смѣшиваютъ съ небольшимъ количествомъ дистиллированной воды и смѣсь вливають постепенно въ 100 ч. кипящей воды; затѣмъ кипятятъ до образованія весьма жидкаго клейстера, фильтруютъ или просто даютъ отстояться, послѣ чего сливають верхнюю прозрачную, вѣрнѣе сказать, полупрозрачную жидкость отъ могущаго быть отстоя; во всякомъ случаѣ, растворъ не долженъ содержать клочковъ. Крахмальный клейстеръ довольно легко измѣняется, поэтому слѣдуетъ всегда употреблять свѣжеприготовленный клейстеръ. Весьма постоянный крахмальный клейстеръ получается по *Менделѣеву* насыщеніемъ при обыкновенной температурѣ прозрачнаго раствора крахмала поваренною солью. Такой клейстеръ въ закрытыхъ сосудахъ и въ темнотѣ довольно долго сохраняется безъ измѣненія. Нѣкоторые предлагаютъ употреблять для этой цѣли  $\text{CaCl}_2$ . *Mohr* (*Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1875, стр. 79) высказывается противъ прибавки поваренной соли и хлористаго кальція и предлагаетъ прибавлять къ крахмальному клейстеру немного *сапциловой кислоты*. Хлористый цинкъ также вполне способствуетъ сохраненію крахмальнаго клейстера, но *Mohr* не совѣтуетъ его употреблять по той причинѣ, что онъ мѣшаетъ при нѣкоторыхъ изслѣдованіяхъ.

*Alex. Müller* \*\*) предлагаетъ прибавлять къ крахмальному клейстеру немного ѣдкаго кали. По увѣренію автора, благодаря этой прибавкѣ получается прозрачная жидкость, сохраняющаяся очень долго.

**Свойства и употребленіе.** Крахмальный клейстеръ, какъ извѣстно, окрашивается іодомъ въ *синій цвѣтъ* \*\*\*). Если же клейстеръ по какимъ бы то ни было причинамъ измѣнился, то получается не синее, а *темно-бурое окрашиваніе*. Въ лабораторіяхъ крахмальный клейстеръ употребляется, какъ реактивъ для открытія іода и какъ индикаторъ при установленіи титра

\*) *Щербатовъ*: Качест. и количест. анализъ водъ, 1877, стр. 340, и Аналитическая химія п. р. *Менделѣева*, выпускъ 2-й, 1866, стр. 75.

\*\*) *Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1886, стр. 37.

\*\*\*) Соединеніе, получающееся при дѣйствіи іода на крахмалъ, извѣстно подъ именемъ *іодистаго крахмала*.

растворовъ іода и сѣрноватистонатріевой соли. Крахмальный клейстеръ не слѣдуетъ прибавлять къ очень кислымъ жидкостямъ, потому что отъ крѣпкихъ кислотъ онъ претерпѣваетъ измѣненіе и дѣлается менѣе чувствительнымъ; присутствіе небольшого количества кислоты не имѣетъ вреднаго вліянія. Въ присутствіи ѣдкихъ щелочей іодистый крахмалъ быстро обезцвѣчивается, поэтому при подобныхъ условіяхъ становится невозможнымъ точное опредѣленіе конца реакціи. Углекислыя соли щелочей менѣе вредны, а двууглекислыя соли почти все не дѣйствуютъ на іодъ. Крахмальный клейстеръ болѣе чувствителенъ при низкихъ температурахъ; поэтому, для опредѣленія іода въ нагрѣтыхъ жидкостяхъ, ихъ нужно сперва охладить и потомъ только прибавлять крахмальный клейстеръ \*).

## 72. Кремнефтористоводородная кислота, $H_2SiF_6$ , Мол. в. 143,97.

### Acidum hydro-silicio-fluoricum.

**Приготовленіе.** 1 ч. истолченнаго въ порошокъ и прокаленнаго кремня или  $1\frac{1}{4}$  ч. стекляннаго порошка, или 1 ч. бѣлаго песку, освобожденнаго отмучиваніемъ отъ пыли и потомъ хорошо высушеннаго, смѣшиваютъ съ 1 ч. сухого, истолченнаго въ порошокъ плавниковаго шпата ( $CaF_2$ ). Эту смѣсь помѣщаютъ въ стеклянную (безъ тубулата) реторту, обмазанную глиною, и обливаютъ 9 ч. англійской сѣрпой кислоты. Реторта должна быть наполнена только до  $\frac{1}{3}$ , потому что содержимое ея сильно вспучивается при нагрѣваніи. Реторта нагрѣвается и выдѣляющійся при этомъ *фтористый кремній* проводится черезъ широкія трубки и черезъ ртуть \*\*), налитую въ большіе стеклянные приѣмники, содержащіе 4 ч. воды.

*F. Stolba* (*Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1875, стр. 337) совѣтуетъ пропускать полученный тѣмъ или другимъ путемъ фтористый кремній въ горячую, а не въ холодную воду. Авторъ употребляетъ для этой цѣли воду, нагрѣтую до  $60—70^\circ C$ . и находитъ, что при этихъ условіяхъ фтористый кремній гораздо лучше поглощается. Сѣрная кислота, употребляемая для приготовленія  $H_2SiF_6$ , не должна содержать мышьяка. Для этой цѣли ее кипятятъ предварительно съ  $\frac{1}{2}\%$  (по вѣсу

\*) Анализъ химія и. р. *Менделѣева*, выпускъ II, 1866 г., стр. 75.

\*\*) Если пропускать газообразный фтористый кремній прямо въ воду, то выдѣляющійся гидратъ кремнезема засоряетъ газопроводную трубку. Для устраненія этого, лучше всего эту послѣднюю погрузить въ ртуть, налитую въ приѣмникъ: ртуть помѣшаетъ образоваться студенистому осадку у конца трубки.

кислоты) порошкообразнаго нашатыря. При этомъ мышьякъ улетучивается въ видѣ хлористыхъ соединеній и, кромѣ того, этимъ способомъ, по увѣренію *F. Stolba*, удаляются также и окислы азота.

Извѣстно, что при продолжительномъ стояніи кремнефтористоводородной кислоты въ стеклянныхъ сосудахъ она дѣйствуетъ разрушающимъ образомъ на эти послѣдніе. Кромѣ того очень часто случается, что совершенно прозрачная сначала кислота выдѣляетъ спустя нѣкоторое время  $SiO_2$ . Такая кислота, разумѣется, не годится для анализовъ. Многіе химики предлагаютъ сохранять  $H_2SiF_6$  въ гуттаперчевыхъ сосудахъ.

Чтобы возможно было безъ вреда для стеклянной посуды сохранять въ ней кремнефтористоводородную кислоту, *Stolba* совѣтуетъ смѣшать концентрированную  $H_2SiF_6$  съ  $\frac{1}{2}$  объемомъ крѣпкаго виннаго спирта, дать простоять смѣси 24 часа и затѣмъ процѣдить ее. Авторъ увѣряетъ, что смѣсь  $H_2SiF_6$  со спиртомъ не дѣйствуетъ на стекло и сохраняется очень долго, не выдѣляя  $SiO_2$ .

Если приготовленная кремнефтористоводородная кислота содержитъ мышьякъ, то для удаленія этого послѣдняго черезъ нее пропускаютъ сѣрнистый водородъ. При этой обработкѣ удаляется также и сѣрнистая кислота, причемъ выдѣляется сѣра и образуется соответствующее количество пентагидроксиновой кислоты. Кремнефтористоводородная кислота профильтровывается и осторожно выпаривается въ платиновыхъ чашкахъ для удаленія сѣрнистаго водорода.

**Свойства.** Кремнефтористоводородная кислота представляетъ сильно кислую, безцвѣтную жидкость уд. в. 1,06. При нагрѣваніи крѣпкой  $H_2SiF_6$  въ платиновой чашкѣ она распадается на фтористый кремній ( $SiF_4$ ) и плавиковую кислоту ( $HF$ ), причемъ улетучивается безъ остатка. При выпариваніи на стеклѣ она разъѣдаетъ это послѣднее.

**Испытаніе.** При нагрѣваніи 5 гр. препарата въ платиновомъ тиглѣ кислота должна улетучиться безъ остатка.

5 гр. кремнефтористоводородной кислоты разбавляются 10 к. с. воды, прибавляютъ немного соляной кислоты и пропускаютъ сѣрководородъ: не долженъ образоваться осадокъ.

5 гр. кислоты разбавляются 10 к. с. воды, къ раствору приливаютъ чистаго азотнокислаго стронція: не должно быть помутненія даже спустя нѣсколько часовъ.

**Количественное опредѣленіе** сводится къ титрованію нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра. Судить о процентномъ содер-

жанин кремнефтористоводородной кислоты по удѣльному вѣсу можно по прилагаемой таблицѣ *Stolba*:

Уд. вѣсъ и содержаніе  $H_2SiF_6$  при  $17,5^\circ$ .

Уд. вѣсъ.	Проп. $H_2SiF_6$ .	Уд. вѣсъ.	Проп. $H_2SiF_6$ .	Уд. вѣсъ.	Проп. $H_2SiF_6$ .	Уд. вѣсъ.	Проп. $H_2SiF_6$ .
1.3162	34.0	1.2285	25.5	1.1466	17.0	1.0704	8.5
1.3109	33.5	1.2235	25.0	1.1419	16.5	1.0661	8.0
1.3056	33.0	1.2186	24.5	1.1373	16.0	1.0618	7.5
1.3003	32.5	1.2136	24.0	1.1327	15.5	1.0576	7.0
1.2951	32.0	1.2087	23.5	1.1281	15.0	1.0533	6.5
1.2898	31.5	1.2038	23.0	1.1236	14.5	1.0491	6.0
1.2846	31.0	1.1989	22.5	1.1190	14.0	1.0449	5.5
1.2794	30.5	1.1941	22.0	1.1145	13.5	1.0407	5.0
1.2742	30.0	1.1892	21.5	1.1100	13.0	1.0366	4.5
1.2691	29.5	1.1844	21.0	1.1055	12.5	1.0324	4.0
1.2639	29.0	1.1766	20.5	1.1011	12.0	1.0283	3.5
1.2588	28.5	1.1748	20.0	1.0966	11.5	1.0242	3.0
1.2537	28.0	1.1701	19.5	1.0922	11.0	1.0201	2.5
1.2486	27.5	1.1653	19.0	1.0878	10.5	1.0161	2.0
1.2436	27.0	1.1606	18.5	1.0834	10.0	1.0120	1.5
1.2385	26.5	1.1559	18.0	1.0791	9.5	1.0080	1.0
1.2235	26.0	1.1512	17.5	1.0747	9.0	1.0040	0.5

**Употребленіе.** Кремнефтористоводородная кислота осаждаетъ изъ водныхъ растворовъ солей барія *кремнефтористый барій* ( $BaSiF_6$ ) въ видѣ безцвѣтнаго кристаллическаго осадка, быстро падающаго на дно сосуда. Въ слабыхъ растворахъ баріевой соли осадокъ получается только спустя нѣкоторое время. Если къ раствору баріевой соли прибавить равный объемъ спирта, то происходитъ быстрое и полное осажденіе.

Кремнефтористый барій разлагается при прокаливаніи на *фтористый барій* ( $BaF_2$ ) и на *фтористый кремній* ( $SiF_4$ ). Изъ сказаннаго видно, что ( $H_2SiF_6$ ) служить при аналитическихъ изслѣдованіяхъ для распознаванія барія. Въ виду того, что кремнефтористыя соли кальція и стронція легко растворимы, этотъ реактивъ служить также и для отдѣленія барія отъ кальція и стронція.

Кремнефтористоводородная кислота, прибавленная къ нейтральному или кислому раствору соли калия, даетъ полупрозрачный осадокъ *кремнефтористаго калия* ( $K_2SiF_6$ ), разлагающійся въ присутствіи щелочей. Кремнефтористыя соли натрія и рубидія также трудно растворимы, а соли аммонія и литія легко растворимы. Реакція эти однако мало употребительны при качественномъ опредѣленіи щелочныхъ металловъ, но примѣняются иногда при количественномъ анализѣ.

**Продажная кремнефтористоводородная кислота.** Имѣются раз-

личные сорта, обыкновенно они продаются съ обозначеніемъ уд. вѣса; по приложенной таблицѣ *Stolba* можно найти % содержаніе кислоты.

### 73. Куркумовая бумага.

**Приготовление и свойства.** 1 ч. измельченнаго корня настаиваютъ въ тепломъ мѣстѣ съ 6 ч. слабого спирта, и въ процеженную тинктуру обмакиваютъ полоски бѣлой, не очень плотной и не тонкой шведской фильтровальной бумаги, которая затѣмъ высушиваются въ темнотѣ. Полученная такимъ образомъ желтая реактивная бумага сохраняется въ стеклянкахъ, оклеенныхъ черною бумагою, потому что она блѣднѣетъ отъ вліянія свѣта. Такъ какъ куркумовый корень содержитъ два желтыхъ пигмента, изъ которыхъ одинъ не измѣняется отъ щелочей и растворяется въ водѣ, то для приготовленія куркумовой бумаги болѣе цѣлесообразно извлечь его сначала изъ корня водой, а затѣмъ спиртомъ извлечь другой нужный для реактива пигментъ. При этомъ послѣднемъ способѣ получается болѣе чувствительная бумага.

**Испытаніе.** Высушенная куркумовая бумага должна имѣть прекрасный желтый цвѣтъ и легко пропитываться водными растворами. См. индикаторы табл. III.

**Употребленіе.** Куркумовая бумага употребляется въ лабораторіяхъ преимущественно для открытія свободныхъ щелочей (главнымъ образомъ ѣдкихъ щелочей и щелочноземельныхъ металловъ), такъ какъ послѣднія измѣняютъ ея желтый цвѣтъ въ *красновато-коричневый*. Она особенно пригодна при изслѣдованіи цвѣтныхъ жидкостей. Куркумовая бумага служитъ также для открытія борной кислоты: послѣдняя мѣняетъ желтый цвѣтъ этой бумаги въ *буро-красный*, особенно при высушиваніи. Кислоты вообще окрашиваютъ куркумовую бумагу въ *сѣрно-желтый цвѣтъ*. Куркумовая бумага не пригодна для открытія углекислыхъ щелочей (*Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*).

### 74. Лакмусовая бумага.

*Синяя лакмусовая бумага.*

**Приготовление.** Одну часть продажнаго лакмуса настаиваютъ съ 6 ч. воды, полученный растворъ процеживаютъ и фильтруютъ дѣлять на двѣ равныя части; одну часть помѣшиваютъ стеклянной палочкой, обмокнутой въ слабую сѣрную кислоту, до тѣхъ поръ, пока она окрасится въ красный цвѣтъ. Затѣмъ

объ части раствора сливаются вмѣстѣ и въ полученную такимъ образомъ жидкость обмакиваютъ узенькія полоски неклееной бумаги. Для испытанія бумаги берутъ свѣжеприготовленный растворъ  $\left(\frac{1}{50000}\right)$  HCl и смотрятъ дѣйствуетъ ли онъ на бумагу. См. индикаторы табл. III.

### *Красная лакмусовая бумага.*

Для полученія этой послѣдней поступаютъ слѣдующимъ образомъ: къ синему лакмусовому раствору прибавляютъ (при постоянномъ размѣшиваніи) слабой сѣрной кислоты по каплямъ до тѣхъ поръ, пока вся жидкость покраснѣетъ, и затѣмъ смачиваютъ ею полоски наклеенной бумаги. См. индикаторы табл. III.

Объ эти реактивныя бумаги (синяя и красная) должны быть вполне равномерно окрашены.

**Употребленіе.** *Синяя лакмусовая бумага* служитъ, какъ извѣстно, для открытія кислотъ: отъ дѣйствія этихъ послѣднихъ она краснѣетъ.

*Красная лакмусовая бумага* употребляется для распознаванія щелочей: послѣднія мѣняютъ ея красный цвѣтъ въ синій.

## 75. Лакмусовая тинктура.

**Приготовленіе.** I. Продажный лакмусъ обрабатываютъ 85% спиртомъ до тѣхъ поръ, пока вытяжка будетъ окрашена только въ слабо-голубой цвѣтъ. Остатокъ обливаютъ дистиллированной водою; промывныя воды смѣшиваютъ со спиртовымъ растворомъ и разбавленную жидкость оставляютъ на нѣсколько дней отстаиваться; затѣмъ сливаютъ совершенно прозрачный темносиній растворъ съ осадка и дѣлятъ его на двѣ равныя части: къ одной изъ нихъ приливаютъ нѣсколько капель азотной кислоты до появленія темно-краснаго цвѣта; послѣ этого объ части снова смѣшиваютъ, причемъ растворъ принимаетъ фіолетовый цвѣтъ \*).

II. Истолченный лакмусъ обливаютъ небольшимъ количествомъ воды и оставляютъ нѣкоторое время стоять. Первый настой отбрасываютъ. Лакмусъ вторично обливается б ч.

\*) Для полученія совершенно неизмѣняющейся лакмусовой тинктуры нѣкоторые химики совѣтуютъ выпарить до-суха (при 90°) приготовленный только-что описаннымъ способомъ лакмусовый растворъ и растворить сухой остатокъ въ небольшомъ количествѣ глицерина.

воды и оставляется на сутки въ покоѣ; этотъ растворъ употребляютъ, но предварительно его подкисляютъ до фіолетоваго цвѣта. Полученная тѣмъ или другимъ способомъ лакмусовая тинктура сохраняется въ стеклянкахъ, закрывающихся пробками, черезъ которыя проходитъ трубочка, открытая съ обѣихъ концовъ \*).

ѣ **Свойства и употребленіе.** Лакмусовая тинктура отличается способностью измѣнять свой фіолетовый цвѣтъ отъ дѣйствія щелочей и кислотъ: *она синѣетъ отъ щелочей и краснѣетъ отъ кислотъ.*

Въ лабораторіяхъ лакмусовая тинктура употребляется главнымъ образомъ при титрованномъ анализѣ, именно при алкалометрическихъ и ацидиметрическихъ изслѣдованіяхъ, т. е. при приготовленіи нормальныхъ растворовъ щелочей и кислотъ; другими словами, лакмусовая тинктура играетъ роль индикатора и въ этомъ случаѣ она никоимъ образомъ не можетъ быть замѣнена лакмусовой бумагой, при употребленіи которой трудно было бы замѣтить конецъ реакціи.

**Испытаніе.** Въ колбѣ изъ хорошаго іенскаго стекла кипятятъ въ продолженіе 8—10 минутъ литръ воды (*для удаленія углекислоты*), затѣмъ воду быстро охлаждають; ею споласкивають нѣсколько колбъ и въ каждую изъ нихъ наливають 250 к. с. этой же воды и нѣсколько капель лакмусовой тинктуры такъ, чтобы жидкость приняла ясную окраску. При хорошо приготовленной лакмусовой тинктурѣ фіолетовая окраска не должна приближаться ни къ голубой, ни къ красной. Въ одну колбу вливають нѣсколько капель  $\frac{1}{10}$ —нормального раствора соляной кислоты: фіолетовая окраска должна сейчасъ же перейти въ красную (*цвѣтъ краснаго вина*); во вторую колбу вливають 1 каплю  $\frac{1}{10}$ —нормального раствора ѣдкой щелочи: окраска переходитъ въ чисто-синій. Окраска обѣихъ жидкостей черезъ минуту начинаетъ ударять въ *фіолетовый цвѣтъ*. Красная жидкость отъ двухъ капель  $\frac{1}{10}$ —норм. щелочи должна посинѣть, синяя отъ двухъ капель кислоты покраснѣть. Нужно замѣтить, что жидкости, съ которыми манипулируютъ непременно должны быть холодными. Лакмусовую тинктуру можно употреблять только *въ отсутствіи свободной углекислоты*, которая можетъ быть легко удалена кипяченіемъ жидкости въ продолженіе 8—10 минутъ \*\*).

\* Различные способы приготовленія лакмусовой тинктуры см. *Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, m. I.*

\*\* *Reinitzer: Zeitschr. f. angew. Chemie, 1894, стр. 550; Lunge: Zeitschr. f. angew. Chemie, 1894, стр. 733.*

## 76. Лакмоидъ.

**Приготовленіе.** Для полученія лакмоида въ чистомъ видѣ, растворяютъ продажный препаратъ въ небольшомъ количествѣ кипящей воды, растворъ фильтруютъ, приливаютъ соляной кислоты, причѣмъ осаждается лакмоидъ; осадокъ повторно промывается на фильтрѣ холодной водой и высушивается.

**Свойства.** Лакмоидъ представляетъ темнофіолетовыя пластинки, легко растворимыя въ спиртѣ (этиловомъ, метиловомъ и амилловомъ), въ ацетонѣ, уксусной кислотѣ и фенолѣ и очень трудно въ водѣ и эфирѣ. Не растворимъ въ бензолѣ и хлороформѣ.

**Испытаніе.** По *Förster'y* \*) годность препарата обуславливается способностью его при раствореніи въ кипящей водѣ давать красиво окрашенные голубые растворы. Препараты, совершенно не окрашивающіе кипящей воды, должны быть признаны негодными (такіе препараты довольно часто попадаютъ въ продажѣ). Спиртовой растворъ лакмоида долженъ обладать красивымъ голубымъ, нѣсколько ударяющимъ въ фіолетовый, цвѣтомъ.

Если взять одинаково интенсивно окрашенные растворы лакмуса и лакмоида (по 1 литру) и подкислить ихъ нѣсколькими каплями  $\frac{1}{5}$ -нормальной сѣрной кислоты и затѣмъ прилить по каплямъ одинаковое количество  $\frac{1}{8}$ -нормальн. раствора ѣдкаго натра, то измѣненіе въ цвѣтѣ лакмоида должно произойти быстрѣе и выразиться болѣе рѣзко, чѣмъ у лакмуса.

**Употребленіе.** Лакмоидъ представляетъ чувствительный индикаторъ и подобно лакмусу даетъ *синее окрашиваніе со щелочами и красное съ кислотами*. Для титрованія употребляютъ растворъ, содержащій около 5 гр. лакмоида на 1 литръ 36°/о спирта. Сохранять растворъ нужно въ темныхъ стеклянкахъ.

Кромѣ лакмоида въ растворѣ, въ аналитической практикѣ примѣняется также *лакмоидная бумага*: синяя и красная. По *Förster'y* она имѣетъ большія преимущества передъ лакмусовой тѣмъ, что краска на ней держится очень прочно и что по чувствительности она не только не уступаетъ лакмусовой, но по отношенію къ щелочамъ (красная бумага) значительно превосходитъ ее. Лакмоидъ сходенъ съ метилоранжемъ: онъ также относится къ фосфорной, борной, мышьяковой, угольной, сѣрнистой и сѣрнистоводородной кислотамъ. Онъ не пригоденъ для титрованія органическихъ кислотъ. Двууглекислый

\*) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1890, стр. 16.

кальцій и магній, даже въ самыхъ минимальныхъ количествахъ, показываютъ щелочную реакцію на лакмоидъ.

**Продажный лакмоидъ.** *Förster*, изслѣдовавшій много сортовъ лакмоида, пришелъ къ заключенію, что продажные препараты, по большей части, очень плохи. Очень часто препаратъ совершенно не окрашиваетъ кипящей воды и растворяется въ спирту съ буро-фіолетовымъ цвѣтомъ, который отъ щелочи дѣлается почти чернымъ.

## 77. Магнезіальноамміачный растворъ.

**Приготовление.** I. Реактивъ этотъ готовится растворомъ 110 гр. кристаллическаго хлористаго магнія ( $MgCl_2 + 6H_2O$ ) и 125 гр. хлористаго аммонія въ 500 к. с. дистиллированной воды. Затѣмъ къ полученному раствору приливаютъ  $\frac{1}{2}$  л. амміака (уд. в. = 0,928).

II. Магнезіальноамміачный растворъ (*такъ называемая магнезіальная смѣсь*) можетъ быть приготовлена также и слѣдующимъ образомъ: 83 гр. кристаллической сѣрномагніевой соли ( $MgSO_4 + 7H_2O$ ) растворяютъ въ кипящей водѣ, къ раствору прибавляютъ 5 к. с. соляной кислоты, осаждаютъ 82 гр. кристаллическаго хлористаго барія, при кипяченіи. Жидкость фильтруютъ и, убѣдившись, что въ фильтратѣ нѣтъ барія (иначе слѣдуетъ прибавить еще немного  $MgSO_4$ ), выпариваютъ растворъ и промывныя воды, переливаютъ въ литровую колбу, прибавляютъ 165 гр. хлористаго аммонія и 260 к. с. амміака и воды до черты. Жидкость оставляется въ покоѣ на нѣсколько дней, затѣмъ процѣживается, если это нужно, и употребляется въ дѣло (*Меншуткинъ*).

III. Въ нѣкоторыхъ лабораторіяхъ принято готовить растворъ такъ: 550 гр. хлористаго магнія и 1050 гр. хлористаго аммонія растворяются въ водѣ, къ раствору приливаютъ  $3\frac{1}{2}$  литра амміака уд. в. 0,91 и жидкость разбавляется до 10 литровъ.

**Употребленіе.** Если къ раствору свободной фосфорной кислоты или ея соли, въ присутствіи небольшого количества хлористаго аммонія, прилить *магнезіальную смѣсь* и затѣмъ прибавить избытокъ амміака \*), то даже при значительно разжиженныхъ растворахъ образуется бѣлый кристаллическій осадокъ *фосфорноамміачномагнезіальной* соли ( $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ ), нерастворимый въ амміакѣ, но растворяющійся легко въ кислотахъ, даже уксусной. Осадокъ появляется обыкновенно спустя нѣкоторое время. Выдѣленіе осадка изъ жидкихъ растворовъ

\*) Жидкость должна сильно пахнуть амміакомъ.

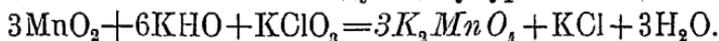
значительно ускоряется отъ помѣшиванія раствора стеклянною палочкой.

## 78. Марганцовистокислый калий, $K_2MnO_4$ , Мол. в., 196,70.

### Kalium manganicum.

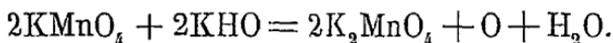
**Приготовление.** Марганцовистокислый калий получается нагрѣваніемъ перекиси марганца съ растворомъ ѣдкаго кали и бертолетовой соли. Полученную смѣсь выпариваютъ до-суха, сухой остатокъ накаливаютъ до-красна и затѣмъ, по охлажденіи, выщелачиваютъ водою. Растворъ, имѣющій зеленый цвѣтъ, процѣживается черезъ азбестъ, выпаривается подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ сѣрною кислотой и подвергается кристаллизациі при возможно низкой температурѣ.

Реакція идетъ согласно слѣдующему уравненію:



Dr. *Adolph Jolles* \*) предлагаетъ слѣдующій способъ для полученія совершенно чистаго марганцовистокислаго калия.

Въ тиглѣ отвѣшиваютъ немного ѣдкаго кали, очищеннаго спиртомъ (*Kalium caust. alkohole depur.*), обливаютъ его небольшимъ количествомъ дистиллированной воды и затѣмъ вносятъ туда мелкоистолченный порошокъ хамелеона, причемъ тигель постепенно нагрѣвается и содержимое его тщательно размѣшивается стеклянной палочкой. Послѣ двухчасоваго нагрѣванія, при слабомъ красномъ каленіи, тиглю даютъ охладиться и вносятъ образовавшійся въ немъ марганцовистокислый калий въ хорошо закупоривающуюся стклянку, чтобы препятствовать доступу воздуха. При полученіи этого препарата слѣдуетъ обратить вниманіе на то, чтобы температура не поднялась выше слабаго краснаго каленія, потому что иначе часть  $K_2MnO_4$  разлагается и вслѣдствіе этого получаемый препаратъ можетъ содержать большія или меньшія примѣси перекиси марганца.



**Свойства.** Марганцовистокислый калий растворяется въ водѣ. Водный зеленый растворъ быстро разлагается, причемъ цвѣтъ его становится краснымъ отъ образованія марганцовокислаго калия ( $KMnO_4$ ). Подъ вліяніемъ кислотъ и большаго количества воды  $K_2MnO_4$  также переходитъ въ  $KMnO_4$ . Эта реакція сопровождается выдѣленіемъ перекиси марганца и переменною зеленою цвѣта раствора въ красный:



\*) Pharmaceutische Rundschau, 1887 г., № 8, стр. 191.

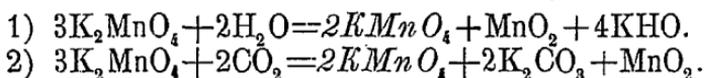
При выпариваніи воднаго раствора марганцовистокислаго калия подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ сѣрною кислотою выдѣляются мелкіе *темнозеленыя ромбическіе кристаллы*.

**Употребленіе.**  $K_2MnO_4$  употребляется въ лабораторіяхъ для полученія изъ него  $KMnO_4$  и какъ реактивъ, предложенный *Dr. Ad. Jolles* для испытанія хлороформа на спиртъ (см. дальшее испытаніе хлороформа).

## 79. Марганцовокислый калий (хамелеонъ), $KMnO_4$ , Мол. в. 157,67.

### Kalium permanganicum.

**Приготовленіе.** Хамелеонъ получается или кипяченіемъ раствора марганцовистокислаго калия ( $K_2MnO_4$ ) съ водою, или пропусканіемъ  $CO_2$  въ нагрѣтый растворъ  $K_2MnO_4$ :



Полученный красный растворъ марганцовокислаго калия сливаютъ съ осадка и выпариваютъ до  $25^\circ V.$ , причемъ выдѣляются темнокрасныя, почти черныя блестящія призмы.

Въ лабораторіяхъ хамелеонъ можетъ \*) быть приготовленъ еще слѣдующимъ образомъ: 500 ч. ѣдкаго кали  $45^\circ V.$  (у. в. 1,475) выпариваютъ съ 105 гр. бертолетовой соли и при выпариваніи этой смѣси прибавляютъ туда 180 гр. порошкообразной перекиси марганца; нагрѣваніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока масса совершенно сгустится. Тогда ее размѣшиваютъ до полного охлажденія, охлажденная масса превращается въ порошокъ и нагрѣвается въ желѣзныхъ котелкахъ до температуры темно-краснаго каленія, послѣ чего она опять охлаждается, разбивается на мелкіе куски, которые варятся въ котлѣ съ большимъ количествомъ воды и затѣмъ жидкость оставляется въ покоѣ на часъ. Полученный растворъ процеживается черезъ азбестъ и подвергается кристаллизаціи при возможно низкой температурѣ.

*Dr. Staedeler* предлагаетъ получить  $KMnO_4$  изъ  $K_2MnO_4$  пропусканіемъ хлора въ растворъ марганцовистокислаго калия до тѣхъ поръ, пока зеленый цвѣтъ его перейдетъ въ красный. Полученная такимъ образомъ красная жидкость выпаривается на голомъ огнѣ до кристаллизаціи и затѣмъ охлаждается.

\*) См. *Wagner: Handbuch der chemischen Technologie.*

Если полученные кристаллы недостаточно чисты, то их перекристаллизовывают.  $\text{KMnO}_4$  сохраняется в стеклянках с притертыми пробками.

**Свойства.** Марганцовокислый калий (или хамелеонъ) выдѣляется в видѣ металлически-блестящихъ длинныхъ призматическихъ кристалловъ, просвѣчивающихъ краснымъ цвѣтомъ. Марганцовокислый калий растворимъ в водѣ (1 ч.  $\text{KMnO}_4$  в 15 ч. воды). Слабые водные растворы имѣютъ розовый цвѣтъ, а крѣпкіе—красный съ фіолетовымъ оттѣнкомъ. Эта соль, какъ в сухомъ видѣ, такъ и в растворѣ, не представляетъ прочнаго соединенія. *Растворъ сахара разлагаетъ на холоду растворъ  $\text{KMnO}_4$ .* Растворъ марганцовокислаго калия измѣняется отъ дѣйствія свѣта. Если марганцовокислый калий смѣшивать съ сильно охлажденною сѣрной кислотой, то получится темно-зеленая тяжелая жидкость, состоящая изъ  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ; послѣдняя быстро разлагается при нагрѣваніи, развивая кислородъ, содержащій много озона. В твердомъ состояніи  $\text{KMnO}_4$  разлагается при накаливаніи, выдѣляя кислородъ. Смѣсь кристаллическаго марганцовокислаго калия съ фосфоромъ и сѣрой воспламеняется при треніи или ударѣ. Смѣсь съ углемъ загорается только при нагрѣваніи, но не при ударѣ. Отношеніе  $\text{KMnO}_4$  къ іодистому калию см. выше свойства КІ.

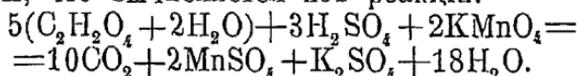
*Азотистая кислота и ея соли превращаются отъ дѣйствія раствора марганцовокислаго калия въ азотную кислоту, причемъ растворъ  $\text{KMnO}_4$  обезцвѣчивается (см. свойства азотной кислоты). Сѣрнистый ангидридъ также обезцвѣчиваетъ растворъ  $\text{KMnO}_4$ , превращаясь въ сѣрную кислоту. Растворъ хамелеона измѣняется отъ соприкосновенія съ каучукомъ и съ другими органическими веществами.*

**Испытаніе.** *На хлоръ и сѣрную кислоту:* 0,5 гр. хамелеона растворяютъ в 25 к. с. воды и 2 к. с. спирта; растворъ, нагрѣтый до кипѣнія, долженъ дать безцвѣтный фильтратъ, въ которомъ, по подкисленіи азотной кислотой, азотнокислый барій и азотнокислое серебро не должны произвести осадка (небольшая муть допустима); 2) *на азотнокислыя соединенія:* къ горячему раствору хамелеона (0,5 гр. в 5 к. с. воды) приливаютъ щавелевую кислоту до полного обезцвѣчиванія раствора; 2 к. с. этой безцвѣтной жидкости, облитые смѣсью изъ 2 к. с. сѣрной кислоты и 1 к. с. желѣзнаго купороса не должны образовать окрашеннаго кольца (*въ мѣстѣ соприкосновенія*). Препаратъ долженъ содержать 99—100%  $\text{KMnO}_4$ .

**Количественное опредѣленіе марганцовокислаго калия.** Растворяютъ 2 гр. препарата в 1000 к. с. совершенно чистой дистиллированной воды; готовятъ растворъ желѣзистоамміачной

соли,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  (39,2 гр. соли растворяютъ въ 1000 к. с. воды). Изъ раствора желѣзистоамміачной соли берутъ пипеткой 10 к. с., прибавляютъ къ нимъ разведенной сѣрной кислоты и изъ бюретки приливаютъ по каплямъ приготовленнаго раствора хамелеона до появленія исчезающей окраски. Вычисленіе производится такъ: 10 к. с. желѣзистоамміачной соли содержатъ 0,056 Fe, которые соотвѣтствуютъ 0,0316  $\text{KMnO}_4$ ; если раздѣлить 0,0316 на количество употребленнаго хамелеона, то мы получимъ искомое содержаніе  $\text{KMnO}_4$  въ препаратѣ.

Вмѣсто желѣза для опредѣленія  $\text{KMnO}_4$  можно примѣнить щавелевую кислоту; 1 гр.  $\text{KMnO}_4$  соотвѣтствуетъ 1,993 щавелевой кислоты, что вычисляется изъ реакціи:



1 к. с.  $\frac{1}{2}$ -нормальнаго раствора щавелевой кислоты (62,85 кристал. щавелевой кислоты въ литрѣ) соотвѣтствуетъ 0,015767  $\text{KMnO}_4$ .

**Употребленіе.** Марганцовокислый калий употребляется въ лабораторіяхъ, какъ окисляющее средство. Такъ,  $\text{KMnO}_4$  окисляетъ щавелевую кислоту, соляную кислоту, соли закиси желѣза, сѣрнистый ангидридъ, азотистую кислоту и т. д. Онъ часто употребляется также и для опредѣленія легкоокисляющихся органическихъ веществъ воды. Имѣетъ обширное примѣненіе въ объемномъ анализѣ. Употребляется также для количественнаго опредѣленія сѣры.

**Продажный марганцовокислый калий.** Въ продажѣ различаютъ  $\text{KMnO}_4$  въ крупныхъ и мелкихъ кристаллахъ; оба препарата довольно чисты; существуетъ также неочищенный препаратъ, подъ названіемъ *Kali permanganicum crudum*.

## 80. Мацерация Шульца.

**Мацерация Шульца** состоитъ въ развариваніи растительныхъ тканей въ азотной кислотѣ съ бертоллеговой солью для удаленія древесиннаго вещества изъ одеревенѣлыхъ клѣтокъ, чаще же для раздѣленія клѣтокъ, какъ деревянистыхъ, такъ и мягкихъ тканей. Для этого тонкіе кусочки дерева или другихъ частей кладутся въ пробирку съ такимъ же количествомъ по объему бертоллеговой соли, приливаютъ азотной кислоты столько, чтобы все ею покрылось и смѣсь нагреваютъ на спиртовой лампѣ. Когда начнется усиленное выдѣленіе газовъ, прекращаютъ нагреваніе, минуты черезъ 2 сливаютъ осторожно кислоту и промываютъ остатокъ дистиллированной водой, слегка взбалтывая. Потомъ, сливши воду, нужно проварить въ алко-

голь, пока онъ будетъ окрашиваться, для удаленія слѣдовъ кислоты, и еще разъ вскипятить въ дистиллированной водѣ. Тогда препаратъ, вслѣдствіе растворенія межклеточнаго вещества въ реактивѣ, легко будетъ расщепляться иглой на отдѣльныя клетки. Тонкіе разрывы деревянистыхъ тканей лучше обрабатывать смѣсью *Шулца* прямо на предметномъ стеклѣ, при этомъ имѣть въ виду, что кратковременнымъ ея дѣйствіемъ, въ нѣсколько секундъ, можно удалить только древесинное вещество, легче растворимое въ реактивѣ, при болѣе же продолжительномъ дѣйствіи растворится и межклеточное вещество.

## 81. Метиловый спиртъ (древесный спиртъ), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Мол. в. 31,93.

### Alcohol methylicus.

**Приготовление.** Метиловый спиртъ готовится въ громадныхъ количествахъ заводскимъ путемъ сухой перегонкой дерева. Для очищенія продажнаго спирта обыкновенно приготавливаютъ его щавелевый или муравьиный эфиръ, который затѣмъ легко разлагается при нагреваніи съ водою или амміакомъ.

*Пинеръ* и *Роуленъ* предложили слѣдующій способъ полученія вполне чистаго метиловаго спирта: продажный спиртъ перегоняется съ известью и затѣмъ подвергается фракціонированной перегонкѣ, при помощи которой содержаніе ацетона въ спиртѣ можетъ быть доведено до 1—2%. Если требуется спиртъ совершенно свободный отъ ацетона, то кипятятъ полученную предыдущимъ способомъ главную фракцію съ обратнымъ холодильникомъ и пропускаютъ струю сухого хлора. Спустя нѣкоторое время отгоняютъ небольшое количество спирта и пробуютъ на ацетонъ іодоформенной реакціей *Либена* (см. количественное опредѣленіе ацетона). При отсутствіи въ дистиллятѣ ацетона, весь спиртъ отгоняется отъ болѣе высококипящихъ хлорацетоновъ и вновь перегоняютъ надъ известью для очищенія отъ слѣдовъ хлора.

Синтетически метиловый спиртъ получается продолжительнымъ нагреваніемъ хлористаго метила съ ѣдкимъ кали при 100°C.

*Реньо* и *Вилльжанъ* прибавляютъ къ 10 ч. продажнаго спирта 1 ч. іода, приливаютъ ѣдкаго натра до обезцвѣчиванія жидкости и перегоняютъ. Такимъ образомъ они получаютъ совершенно чистый метиловый спиртъ.

**Свойства.** Метиловый спиртъ представляетъ безцвѣтную прозрачную жидкость *нейтральной реакціи*. Температура кипѣнія

его 65—66°; уд. в. 0,814 при 4°С. Смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ съ водой, этиловымъ спиртомъ и эфиромъ; при смѣшиваніи съ водой происходитъ нѣкоторое сжатіе и разогрѣваніе. Метиловый спиртъ отличный растворитель для очень многихъ соединений (жировъ, маселъ и смолъ), горитъ онъ несвѣтящимся синеватымъ пламенемъ. Въ *концентрированномъ состояніи ядовитъ*. Метиловый спиртъ съ нѣкоторыми солями даетъ кристаллическія соединения, въ которыхъ онъ играетъ роль кристаллизаціонной воды ( $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{BaO} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$  и др.). Въ безводномъ состояніи  $\text{CH}_3\text{O}$  растворяетъ прокаленный  $\text{CuSO}_4$ , образуя синевато-зеленый растворъ, поэтому мѣднымъ купоросомъ нельзя пользоваться для открытія слѣдовъ воды въ метиловомъ спиртѣ.

**Испытаніе.** 1) Испаряютъ 30 гр. метиловаго спирта: не должно быть остатка; 2) къ 1 к. с. спирта приливаютъ 10 к. с. раствора ѣдкаго натра и нѣсколько капель іоднаго раствора: смѣсь не должна помутнѣть и выдѣлать осадокъ (*ацетонъ*); 3) къ спиртѣ прибавляютъ ѣдкаго натра: жидкость должна оставаться безцвѣтной; 4) къ 2 к. с. спирта приливаютъ 2 к. с. сѣрной кислоты: не должна окраситься въ бурый или желтый цвѣтъ; 5) опредѣляютъ обычнымъ способомъ температуру кипѣнія.

**Количественное опредѣленіе  $\text{CH}_3\text{OH}$**  въ препаратѣ производится по *Кремеру* и *Гродзкому* слѣдующимъ образомъ: помѣщаютъ въ колбу съ обратнo поставленнымъ холодильникомъ 30 гр. іодистаго фосфора и къ нимъ осторожно по каплямъ приливаютъ 10 к. с. изслѣдуемаго спирта, затѣмъ колбу нагрѣваютъ въ кипящей водѣ въ продолженіе 5 минутъ и отгоняютъ образовавшійся іодистый метиль ( $\text{CH}_3\text{J}$ ) въ градуированный сосудъ. Каждые 7,19 к. с. полученнаго іодистаго метила соотвѣтствуютъ 5 к. с. метиловаго спирта.

Для количественнаго опредѣленія содержанія ацетона въ спиртѣ приливаютъ къ опредѣленному количеству спирта ѣдкаго натра и раствора іода; образовавшійся іодоформъ извлекается чистымъ, не содержащимъ алкоголя, эфиромъ; эфиръ испаряютъ и взвѣшиваютъ іодоформъ. По найденному въ су іодоформа вычисляютъ количество ацетона \*). Если испытуемый спиртъ содержитъ болѣе 0,3% ацетона, то по *Hintz'у* \*\*) его слѣдуетъ передъ опредѣленіемъ разбавить водой.

**Употребленіе.** Метиловый алкоголь примѣняется въ анализѣ для опредѣленія салициловой \*\*\*) и борной \*\*\*\*) кислотъ.

\*) Ber. d. d. Chem. Ges. XIII, 1000.

\*\*) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1888, стр. 182.

\*\*\*) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1887, стр. 641.

\*\*\*\*) Rep. d. Chem.-Ztg., 1887, стр. 23.

Очень часто метиловымъ алкоголемъ пользуются при кристаллизаціи органическихъ соединеній и для экстрагирования. Въ технику  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  имѣетъ обширное примѣненіе при фабрикаціи красокъ, при приготовленіи лаковъ и политуры и для денатурированія виннаго спирта,

**Продажный метиловый спиртъ.** Кромѣ очень чистаго препарата, поступающаго въ продажу подъ названіемъ «метиловый спиртъ не содержащій ацетона», имѣется такъ называемый очищенный метиловый спиртъ, содержащій незначительное количество ацетона и сырой 35 — 90% метиловый спиртъ, содержащій обыкновенно слѣдующія примѣси: алдегидъ, диметилацеталь, аллиловый спиртъ, ацетонъ, метилэтилкетонъ и другіе высшіе кетоны.

## 82. Метилоранжъ, $(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}_6\text{H}_4\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

### Methylorange.

**Приготовление.** Метилоранжъ представляетъ натріеву соль диметиламидаозобензолсульфокислоты и получается дѣйствіемъ діазотированной сульфаниловой кислоты на диметиланилинъ въ спиртовомъ растворѣ.

**Свойства.** Метилоранжъ представляетъ желтый съ оранжевымъ оттѣнкомъ порошокъ, хорошо растворимый въ водѣ. Растворы его имѣютъ золотисто-желтый цвѣтъ, не измѣняющійся отъ дѣйствія щелочей и переходящій въ коричнево-красный отъ кислотъ.

**Испытаніе.** Обыкновенно непосредственно опредѣляютъ чувствительность 0,1% раствора метилоранжа по отношенію къ соляной или сѣрной кислотѣ. Берутъ 100 к. с. дистиллированной воды и къ нимъ по каплямъ приливаютъ раствора метилоранжа до наступленія явно-желтой окраски; по прибавленіи двухъ капель  $\frac{1}{3}$ -нормальнаго раствора кислоты жидкость должна окраситься въ кирпично-красный цвѣтъ. При этомъ испытаніи нужно избѣгать избытка метилоранжа, который сильно вредитъ чувствительности реакціи.

**Употребленіе.** Метилоранжъ, введенный *Луи* въ качествѣ индикатора въ лабораторную практику, не измѣняется отъ слабыхъ кислотъ (угольной, борной, сѣрнистоводородной и уксусной) и потому при титрованіи нѣтъ необходимости кипятить жидкость для удаленія углекислоты, что заставляетъ предпочитать его лакмусу. При титрованіи крѣпкихъ кислотъ (соляной, сѣрной и азотной), свободныхъ щелочей и гидрата окиси кальція и барія метилоранжъ нисколько не уступаетъ лакмусу

и фенолфталеину. Аммиакъ также хорошо титруется въ присутствіи метилоранжа. Метилоранжъ пригоденъ только при титрованіи холодныхъ жидкостей. Благодаря свойству метилоранжа не измѣняться отъ слабыхъ кислотъ, является возможность пользоваться имъ для опредѣленія Na, K, Ca и Ba въ соляхъ этихъ кислотъ. Для борнокислыхъ солей метилоранжъ почти единственный индикаторъ. Органическія кислоты: уксусная, щавелевая, винная не могутъ титроваться метилоранжемъ; органическія основанія (анилинъ, толуидинъ, хонолинъ) могутъ быть опредѣлены въ присутствіи метилоранжа. Метилоранжъ также очень хорошій индикаторъ для сѣрнистокислыхъ солей: калия, натрія, кальція и барія; кирпично-красное окрашивание появляется въ моментъ образованія кислой соли. Метилоранжъ особенно часто употребляется при титрованіи содовыхъ растворовъ на содовыхъ заводахъ. Подробности о примѣненіи метилоранжа можно найти въ *Mohr's Titrimethode* и у *Thomson: Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1888 г., стр. 222, 54, а также у *Lunge: Soda-Industrie* ч. I, стр. 151.

**Продажный метилоранжъ.** Чистота препарата имѣетъ громадное значеніе при примѣненіи его въ качествѣ индикатора и потому надо всегда брать лучшіе сорта метилоранжа. *Dott* \*) изслѣдовавшій много сортовъ продажнаго метилоранжа указываетъ, что сплошь и рядомъ попадаются не особенно хорошіе препараты, чѣмъ и объясняется иногда различіе результатовъ титрованія.

### 83. Миллоновъ реактивъ.

Азотнокислая закись ртути употребляется въ микроскопической техникѣ какъ реактивъ на бѣлковые вещества, которыя отъ положенной на разрѣзъ ткани капли раствора азотнокислой закиси ртути окрашиваются черезъ нѣкоторое время въ *кирпично-красный цвѣтъ*. Нагрѣваніе ускоряетъ реакцію.

### 84. Молибденовая жидкость.

**Приготовленіе.** Растворъ молибденокислаго аммонія въ азотной кислотѣ, называемый обыкновенно *молибденовой жидкостью*, готовится слѣдующимъ образомъ: \*\*)

I. 150 гр. молибденокислаго аммонія  $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ , истертаго въ порошокъ, обливаютъ въ фарфоровой чашкѣ 500 к. с.

\*) *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1890 г., стр. 321.

\*\*\*) См. *Вазтель*: Руководство къ техническому анализу п. р. *Тавилъдарова*, 1887, стр. 14.

воды, нагреваютъ до полного растворенія, прибавляютъ еще 500 к. с. воды и вливаютъ растворъ въ 1 литръ азотной кислоты, уд. в. 1,2 (а не обратно). Жидкость оставляютъ на нѣсколько дней въ тепломъ мѣстѣ и сливаютъ посредствомъ сифона прозрачный растворъ, который, при сохраненіи, долженъ быть защищенъ отъ дѣйствія свѣта.

II. Мелкопстолченный молибденовый блескъ \*) (сѣрнистый молибденъ— $\text{MoS}_2$ ) смѣшиваютъ съ равнымъ по объему количествомъ крупнаго кварцеваго (бѣлаго) песку, промытаго въ соляной кислотѣ, затѣмъ умеренно прокалываютъ смѣсь въ платиновой чашкѣ (или муффелѣ), безпрестанно помѣшивая ее до тѣхъ поръ, пока она не приметъ *лимонно-желтаго*, а по охлажденіи совершенно *бѣлаго* цвѣта. Сухой остатокъ обрабатываютъ воднымъ растворомъ амміака, выпариваютъ процѣженную жидкость и прокалываютъ полученный остатокъ до тѣхъ поръ, пока масса пожелтѣетъ (по охлажденіи она дѣлается бѣлою); тогда ее настаиваютъ въ продолженіе нѣсколькихъ дней съ азотною кислотой на водяной банѣ, чтобы превратить находящуюся почти всегда въ рудѣ фосфорную кислоту въ трехосновную. Выпаривъ азотную кислоту, растворяютъ остатокъ въ 4 ч. воднаго амміака, процѣживаютъ быстро и вливаютъ растворъ въ 15 ч. азотной кислоты уд. в. 1,20. Если въ немъ содержится фосфорная кислота, то его ставятъ на нѣсколько дней въ умеренно теплое мѣсто, температура коего не превышаетъ  $40^\circ\text{C}$ . Безцвѣтную жидкость, стоящую надъ осадкомъ (если только онъ образовался) сливаютъ и сохраняютъ для употребленія.

**Употребленіе.** Если къ *среднему или кислому* раствору фосфорной кислоты или ея соли прибавить молибденовой жидкости въ избыткѣ, то даже при обыкновенной температурѣ образуется *свѣтло-желтый порошкообразный* осадокъ *фосфорномолибденоваго аммонія* [ $10\text{MoO}_3(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ]. Въ чрезвычайно разведенныхъ растворахъ осадокъ образуется спустя нѣкоторое время (иногда черезъ нѣсколько часовъ), скорѣе при нагреваніи до  $40^\circ\text{C}$ . Осадокъ не образуется въ присутствіи избытка фосфорной кислоты. Во избѣжаніе этого слѣдуетъ лучше приливать растворъ фосфорной кислоты или ея соли къ молибденовой жидкости (на 40 ч. молибденовой жидкости берутъ приблизительно 1 ч. испытуемаго раствора). Въ амміакѣ и ѣдкой щелочи осадокъ растворимъ; онъ не образуется также въ присутствіи значительнаго избытка соляной кислоты. Мышь-

\*) Р. Фрезениусъ: Руководство къ качеств. химич. анализу цер. ч. р. А. П. абантева, 1881, стр. 73.

яковая кислота и кремнекислота препятствуютъ опредѣленію и должны быть удалены.

*Мышьяковая кислота* не даетъ осадка съ молибденовою жидкостью при обыкновенной температурѣ, но осаждается ею *при нагреваніи* и въ особенности при кипяченіи.

Изъ вышесказаннаго слѣдуетъ, что *молибденовая жидкость* употребляется въ лабораторіяхъ какъ реактивъ на фосфорную и мышьяковую кислоты; особенно же она служитъ для открытія самыхъ малыхъ количествъ фосфорной кислоты въ среднихъ или кислыхъ растворахъ.

## 85. Молибденовокислый аммоній, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , Мол. в. 195,76.

### Ammonium molybdaenicum.

**Приготовление.** Если къ раствору молибденовой кислоты въ 18—20% ѣдкомъ амміакѣ прибавить немного спирта, то осаждается молибденовокислый аммоній въ видѣ маленькихъ безцвѣтныхъ призмъ

**Употребленіе.** Молибденовокислый аммоній служитъ, какъ мы уже видѣли выше, для приготовленія молибденовой жидкости, употребляемой какъ реактивъ на фосфорную и мышьяковую кислоты. Для этой цѣли требуется, чтобы молибденовоамміачная соль была совершенно чистая и не содержала фосфорной соли. Очищеніе амміакальной соли производится слѣдующимъ образомъ:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  смѣшиваютъ съ небольшимъ количествомъ *азотномагніевой* соли, чтобы осадить фосфорную кислоту, потомъ процѣживаютъ, прибавляютъ азотной кислоты и выпариваютъ до-суха. Изъ осадка извлекается тогда чистая молибденовоамміачная соль, не содержащая фосфорной кислоты.

*Молибденовокислый аммоній служитъ также прекраснымъ реактивомъ на сахаръ.* Если растворъ молибденовоамміачной соли, подкисленный небольшимъ количествомъ соляной кислоты, прибавить къ сахаросодержащей жидкости и потомъ хорошенько прокипятить, то эта жидкость окрашивается въ синій цвѣтъ (реакція чувствительная).

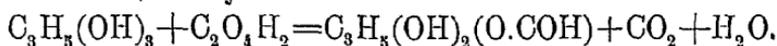
Таннинъ производитъ въ растворѣ молибденовокислаго аммонія *красно-красное* окрашиваніе, а соли закиси желѣза (желѣзный купоросъ) — *синее* окрашиваніе.

## 86. Муравьиная кислота, $\text{CH}_2\text{O}_2$ , Мол. в. 45,89.

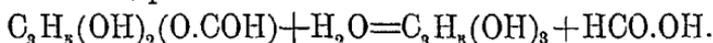
### Acidum formicum.

**Приготовление.** Обычный способъ приготовленія муравьиной

кислоты состоятъ въ нагрѣваніи кристаллической щавелевой кислоты (30 гр.) съ безводнымъ глицериномъ (200 к. с.) до 100—105°. Реакція протекаетъ въ двѣ фазы: сначала образуется сложный эфиръ глицерина и муравьиной кислоты и выдѣляется вода и угольная кислота:



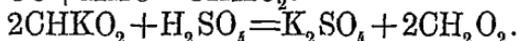
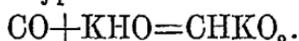
При дальнѣйшемъ ходѣ реакціи эфиръ разлагается выдѣлившейся водой, причемъ образуется муравьиная кислота и регенерируется глицеринъ:



Какъ видно изъ вышеизложеннаго однимъ и тѣмъ же количествомъ глицерина можно получить изъ щавелевой кислоты очень большое количество муравьиной. Глицеринъ можетъ быть замѣненъ маннитомъ, и тогда получается болѣе чистая муравьиная кислота. Изъ полученной вышеописаннымъ способомъ водной муравьиной кислоты повторной перегонкой можно приготовить кислоту, кипящую при 107,1° и содержащую 77,5%  $CO_2H_2$ .

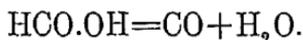
Для полученія чистой безводной кислоты берутъ водную и растворяютъ въ ней при нагрѣваніи обезвоженную щавелевую кислоту; растворъ охлаждаютъ, выкристаллизовываютъ щавелевую кислоту и затѣмъ отгоняютъ муравьиною. Безводную кислоту можно также получить слѣдующимъ образомъ: разведенную кислоту насыщаютъ свинцовыми бѣлилами или глетомъ; при выпариваніи раствора выдѣляется кристаллическій *муравьинокислый свинецъ*,  $Pb(CO_2H)_2$ , который высушивается и при нагрѣваніи до 130° разлагается струей сухого сѣроводорода; муравьиная кислота отгоняется. Этотъ способъ даетъ менѣе чистую безводную кислоту, тѣмъ предыдущій.

*Синтетическимъ путемъ* муравьиная кислота получается при долгомъ нагрѣваніи до 100° окиси углерода съ ѣдкимъ кали. Для этой цѣли наполняютъ стеклянный сосудъ окисью углерода и въ него впускаютъ крѣпкаго ѣдкаго кали, затѣмъ сосудъ запаивается и нагрѣвается въ кипящей водѣ въ теченіе многихъ часовъ; при этомъ вся окись углерода поглощается ѣдкимъ кали и получается *муравьинокалиевая соль* ( $CHKO_2$ ), которая перегоняется затѣмъ со слабой сѣрной кислотой для извлеченія муравьиной кислоты:

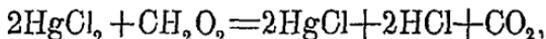


**Свойства и употребленіе.** Муравьиная кислота представляетъ безцвѣтную, весьма кислую жидкость, съ острымъ запахомъ; на воздухѣ она дымитъ и застываетъ при 0° въ бѣлую кри-

сталлическую массу (блестящие листочки, плавящиеся при 8,3—9°). Она кипитъ при 99—101°; пары ея способны воспламеняться и горятъ синимъ пламенемъ. Уд. в. 1,23(при 10°). Въ водѣ и спиртѣ она растворяется во всѣхъ отношеніяхъ, причемъ со спиртомъ она съ теченіемъ времени образуетъ эфиръ. Муравьиная кислота легко окисляется и потому представляетъ сильный возстановитель:



Нагрѣтая съ крѣпкой сѣрной кислотой она распадается на воду и окись углерода. Окиси серебра и ртути разлагаютъ муравьиную кислоту на угольный ангидридъ и воду, причемъ сами металлы возстановляются. Если нагрѣть щелочной растворъ хамелеона съ муравьиною кислотой до кипѣнія, то, по наблюденіямъ *P. Guyot* \*), образуется бурый осадокъ перекиси марганца. При нагрѣваніи муравьиной кислоты съ растворомъ хлорной ртути (сулемы) до 60—70°С., выдѣляется хлористая ртуть (каломель):



которая въ свою очередь возстановляется до металлической ртути. Свободная соляная кислота и избытокъ хлористыхъ щелочныхъ металловъ мѣшаютъ реакціи. Если къ муравьиной кислотѣ прибавить немного раствора азотнокислаго серебра, то испытуемая жидкость чернѣетъ вслѣдствіе осажденія металлическаго серебра. Если къ муравьиной кислотѣ прилить немного раствора *хлорнаго желѣза* и затѣмъ прибавить столько амміака, чтобы почти вся кислота насытилась, то жидкость окрашивается въ очень темный красный цвѣтъ вслѣдствіе образованія *муравьинокислой окиси желѣза*. *Азотнокислая закись ртути* производитъ въ концентрированныхъ растворахъ муравьиной кислоты *блѣдный* нерастворимый осадокъ *муравьинокислой закиси ртути*  $(\text{СНО}_2)_2\text{Hg}_2$ , который спустя нѣкоторое время чернѣетъ вслѣдствіе выдѣленія металлической ртути. Муравьиная кислота, какъ и всякая сильная кислота, образуетъ много хорошо кристаллизующихся солей; соли натрія и калия хорошо растворимы въ водѣ и спиртѣ, соли щелочноземельныхъ металловъ растворимы въ водѣ, но нерастворимы въ спиртѣ. Муравьиная кислота сильно разъѣдаетъ кожу, при чемъ образуются трудно заживающія раны. Соотношеніе между уд. вѣсомъ кислоты и процентнымъ содержаніемъ ея водныхъ растворовъ видно изъ прилагаемой таблицы:

\*) *Fresenius: Zeitschrift f. analyt. Chemie* 1870 г., стр. 269.

Уд. вѣсъ растворовъ муравьиной кислоты при 15°.

Уд. вѣсъ.	Проц. $\text{СН}^2\text{О}^2$	Уд. вѣсъ.	Проц. $\text{СН}^2\text{О}^2$	Уд. вѣсъ.	Проц. $\text{СН}^2\text{О}^2$
1.0025	1	1.0390	15	1.1420	60
1.0050	2	1.0530	20	1.1515	65
1.0075	3	1.0665	25	1.1610	70
1.0100	4	1.0800	30	1.1705	75
1.0125	5	1.0925	35	1.1800	80
1.0150	6	1.1050	40	1.1905	85
1.0175	7	1.1145	45	1.2010	90
1.0200	8	1.1240	50	1.2120	95
1.0225	9	1.1330	55	1.2230	100
1.0250	10				

## 87. Мыльный растворъ.

**Приготовление** \*). Берутъ 150 вѣсовыхъ частей свинцоваго пластыря (олеинокислаго свинца), кладутъ его въ нагрѣтую въ водяной банѣ ступку и тщательно растираютъ распустившійся пластырь съ 40 ч. углекислаго калия (поташа) до полученія ровной массы. При этомъ образуется углекислый свинецъ и олеинокислый калий (калильное мыло). Эту смѣсь вносятъ въ колбу, обливаютъ ее крѣпкимъ спиртомъ (въ 90%), закупориваютъ сосудъ и оставляютъ его стоять, при частомъ взбалтываніи, на сутки или на двое. Затѣмъ сливаютъ первую настойку, а въ колбу снова наливаютъ 90%-аго спирту приблизительно столько, сколько въ первый разъ, и спустя 2—3 сутокъ сливаютъ и вторую настойку которая соединяется съ первою. Полученный такимъ образомъ концентрированный спиртовой растворъ мыла процѣживается и сохраняется въ стеклянныхъ бутылкахъ съ притертыми пробками. Спустя нѣкоторое время растворъ снова профильтровывается отъ могущаго выдѣлиться осадка.

**Свойства.** Приготовленный вышеописаннымъ способомъ мыльный растворъ представляетъ прозрачную соломенно-желтую жид-

\*) См. *А. Я. Щербаковъ*: Качественный и количественный анализъ водъ, 1877 г., стр. 52 и *В. Эрисманъ*: Курсъ гигиены, 1887 г., стр. 220.

кость, сильно пахнущую спиртомъ. При выпариваніи этого раствора въ фарфоровой или платиновой чашкѣ весь спиртъ улетучивается и въ остаткѣ получается чистое *калийное мыло*.

**Употребленіе.** Въ лабораторіяхъ мыльный растворъ употребляется для опредѣленія жесткости воды.

Подъ жесткостью воды подразумѣваютъ содержаніе въ ней *углекислоты* и плотныхъ веществъ, главнымъ образомъ солей *извести и магнезій*. Известь и магнезія встрѣчаются въ водѣ въ видѣ двууглекислыхъ, сѣрнокислыхъ, азотнокислыхъ и хлористыхъ соединений, поэтому обыкновенно и различаютъ троякаго рода жесткость: *общую жесткость* (жесткость не кипяченой воды), *постоянную жесткость* (т. е. содержаніе въ водѣ сѣрнокислыхъ [гипсъ] и другихъ солей, не осаждающихся при кипяченіи) и *жесткость устранимую* (подъ которою разумѣется содержаніе въ водѣ такихъ солей, которыя могутъ быть удалены кипяченіемъ воды, какъ, на примѣръ, двууглекислая соли щелочныхъ земель). Для опредѣленія всѣхъ этихъ трехъ родовъ жесткости и употребляется мыльный растворъ, помощью котораго узнается сумма всѣхъ известковыхъ и магнезіальныхъ солей, содержащихся въ водѣ.

Принципъ способа, на которомъ основано опредѣленіе жесткости воды съ помощью мыльнаго раствора, заключается въ томъ, что мыло, состоящее изъ щелочныхъ солей жирныхъ кислотъ, разлагается солями щелочныхъ земель (извести, магнезій и барита), причемъ образуются нерастворимыя въ водѣ мыла (жирнокислая известь или магнезія и проч.), а щелочи мыла соединяются съ кислотами, бывшими въ соединеніи съ щелочными землями; образовавшіяся нерастворимыя мыла осаждаются въ видѣ бѣлыхъ, нерастворимыхъ хлопьевъ. Отсюда слѣдуетъ, что если къ какому-нибудь количеству испытуемой воды, содержащей известковыя и магнезіальныя соли, приливать спиртовый растворъ мыла, то мыло это будетъ разлагаться до тѣхъ поръ, пока въ водѣ находятся еще не разложившіяся соли извести и магнезій, и потому жидкость при взбалтываніи не даетъ обильной пѣны, непропадающей въ теченіе 5—10 минутъ; подобная пѣна появляется только тогда, когда вся известь и магнезія будутъ осажжены изъ воды въ видѣ солей жирныхъ кислотъ и когда въ водѣ будетъ находиться небольшой избытокъ спиртоваго мыла. Этотъ-то избытокъ мыла и даетъ при взбалтываніи съ водою пѣну (непропадающую въ продолженіе 5—10 м.), указывающую на окончаніе реакціи. Отсюда вполне понятно, что если къ водѣ прибавляется мыльный растворъ опредѣленной крѣпости, то по

количеству прибавленнаго мыльнаго раствора можно судить о большемъ или меньшемъ содержаніи въ водѣ солей извести и магнезін \*).

Для полученія мыльнаго раствора опредѣленнаго содержанія поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Берутъ 50 к. с. разведеннаго раствора азотнокислаго барія \*\*) и вливаютъ ихъ въ стеклянку (вмѣстимостью въ 200—300 к. с.), снабженную притертою пробкою. Затѣмъ изъ бюретки прибавляютъ столько концентрированнаго раствора мыла (приготовленіе его см. выше), пока не появится пѣна, непропадающая въ теченіе 5—10 минутъ. Опытъ повторяется нѣсколько разъ. Положимъ \*\*\*) , что его пошло 1,5 к. с., тогда концентрированный растворъ мыла разводится такимъ образомъ, чтобы на каждые 50 к. с. разведеннаго раствора азотнокислаго барія употреблялось его ровно 2,2 к. с. Если имѣется, примѣрно, 200 к. с. концентрированнаго мыльнаго раствора, то изъ пропорціи:  $1,5:2,2=200:x$ , мы получаемъ, что  $x=293,3$  к. с., т. е. къ 200 к. с. концентрированнаго раствора мыла слѣдуетъ добавить 93,3 к. с. 90%-аго спирта для того, чтобы на каждые 50 к. с. разведеннаго раствора азотнокислаго барія пошло ровно 2,2 мыльнаго раствора.

Извѣстно, что каждые 50 к. с. дистиллированной воды требуютъ 0,2 мыльнаго раствора для произведенія непропадающей пѣны. Слѣдовательно, въ нашемъ случаѣ на осажденіе баритовой соли идетъ ровно 2 к. с. мыльнаго раствора. Но такъ какъ въ 50 к. с. баритоваго раствора заключается 0,01305 гр. азотнокислаго барія или эквивалентное ему количество углекислаго кальція, равное 0,005 гр., то отсюда слѣдуетъ, что каждая 0,1 к. с. мыльнаго раствора осаждаетъ 0,006525 гр. азотнокислаго барія, или 0,00025 гр. углекислаго кальція, что эквивалентно 0,001 гр. кальція.

Что касается до самаго способа опредѣленія жесткости воды, то 50 к. с. испытуемой воды вливаютъ въ стеклянку, вмѣстимостью въ 200—250 к. с.; затѣмъ къ жидкости приливаютъ изъ бюретки небольшими порціями разведеннаго раствора мыла и каждый разъ содержимое стеклянки сильно взбалтываютъ. Прибавленіе мыльнаго раствора производится до тѣхъ поръ, пока не образуется (послѣ сильнаго взбалтыванія стеклянки)

\*) Подробности см. Н. А. Бунге: Химическая технология, ч. 1, стр. 113, 1879 г. и А. Я. Щербаковъ: Качественный и количественный анализъ водъ, 1877, стр. 54.

\*\*) Разведенный растворъ азотнокислаго барія получается раствореніемъ 0,261 гр. Ва ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> въ 1 литръ дистил. воды.

\*\*\*) Цитируется изъ извѣстнаго сочиненія профессора А. Я. Щербакова: Качественный и количественный анализъ водъ.

пѣна, не измѣняющаяся по крайней мѣрѣ въ теченіе 5—10 минутъ. Положимъ, что потрачено было 1,9 к. с. мыльнаго раствора. Изъ этого числа слѣдуетъ вычесть 0,2 к. с., нужныя для произведенія пѣны въ 50 к. с. дистиллированной воды. Слѣдовательно, для осажденія известковыхъ и магнезіальныхъ солей потребовалось только 1,7 к. с. мыльнаго раствора. Изъ пропорціи  $50:1,7=1000:x$ , мы узнаемъ, что  $x$ , т.-е. то количество мыльнаго раствора, которое потребовалось бы для произведенія неизмѣняющейся пѣны въ 1 литрѣ воды= $34$  к. с. То же самое получаютъ, умножая 1,7 на 20. Но мы уже раньше видѣли, что каждая 0,1 к. с. мыльнаго раствора эквивалентна 0,00025 гр. углекислаго кальція, слѣдовательно 1 к. с. соотвѣтствуетъ 0,0025 гр.  $\text{CaCO}_3$  или 34 к. с. мыльнаго раствора= $0,0025 \times 34=0,085$  гр. углекислаго кальція въ 1 литрѣ воды. Тотъ же результатъ получается, умножая 1,7 на  $\frac{5}{100}$ .

Отсюда можно вывести слѣдующее правило. Изъ полученнаго числа куб. сант., потребовавшихся для произведенія постоянной пѣны въ 50 к. с. воды, вычитываютъ 0,2 и полученный остатокъ умножаютъ на 0,05. Положимъ, что при титрованіи 50 к. с. воды потребовалось 4 к. с. мыльнаго раствора:

$$4 - 0,2 = 3,8.$$

$$3,8 \times 0,05 = 0,190 \text{ гр. } \text{CaCO}_3 \text{ въ литрѣ испытуемой воды.}$$

Замѣтимъ здѣсь кстати, что если на 50 к. с. испытуемой воды потребовалось больше 4 к. с. мыльнаго раствора, тогда ее разводятъ дистиллированной водой и получающійся при этомъ результатъ увеличивается соотвѣтственно во столько разъ, во сколько разъ разбавлена была пзслѣдуемая вода.

Вышеописаннымъ образомъ опредѣляется *общая жесткость* воды. Если же прокипятить воду въ теченіе получаса и затѣмъ титровать ее мыльнымъ растворомъ, то получаютъ такъ называемую *постоянную жесткость*. Вычитая *постоянную жесткость* изъ *общей*, получаютъ *устранимую жесткость*.

Обыкновенно жесткость воды обозначаютъ «градусами», которые выражаютъ извѣстное содержаніе какой-либо соли кальція въ опредѣленномъ объемѣ воды. Но выраженіе *градусъ жесткости* не заключаетъ въ себѣ чего-либо опредѣленнаго, такъ какъ понятія объ этихъ градусахъ въ разныхъ странахъ совершенно различны. Такъ въ Англіи *градусомъ жесткости* воды принято называть содержаніе 1 грана (0,065 гр.) углекальціевой соли въ одномъ галлонѣ (4,543 литра= $70000$  гранъ) воды; въ Германіи—содержаніе 1 ч. окиси кальція въ 100000 ч. воды; во Франціи—содержаніе 1 ч. углекальціевой соли въ 100 литрахъ воды. Градусъ жесткости испытуемой воды

узнають по числу употребленныхъ кубич. сантиметровъ мыльнаго раствора, который готовится слѣдующимъ образомъ:

20 ч. чистаго калийнаго мыла \*) растворяють въ 1000 ч. разведеннаго ( $56^{\circ}\text{Тр.} = 0,9213$  уд. вѣса) спирта. Для опредѣленія титра мыльнаго раствора употребляется растворъ хлористаго барія, который готовится раствореніемъ 0,523 гр. чистаго кристаллическаго хлористаго барія ( $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) въ 1 л. дистиллированной воды \*\*).

Мыльный растворъ устанавливается по хлористому барію такимъ образомъ, чтобы каждые его 45 к. с. производили въ 100 к. с. хлористаго барія постоянную пѣну, непропадающую въ теченіе 5—10 м., т. е. 45 к. с. мыла потребуютъ такое количество хлористаго барія, которое эквивалентно 12 миллиграммамъ извести ( $\text{CaO}$ ) = 12 немецкимъ градусамъ жесткости.

Опредѣленіе жесткости воды производится точно такъ же, какъ уже сказано было выше \*\*\*). Если вода потребовала больше  $45^{\circ}$  мыльнаго раствора, то ее разжижаютъ въ нѣсколько разъ дистиллированной водою и полученный результатъ увеличивается затѣмъ во столько же разъ. Отсчитавъ израсходованный объемъ мыльнаго раствора, находятъ градусы жесткости съ помощью прилагаемой таблицы:

Таблица жесткости.

Мыльный растворъ въ кубич. сантимет.	Градусъ жест- кости.	Градусъ жесткости, которому соотвѣт- ствуетъ 1 к. с. мыльнаго раствора.
3,4	0,5	0,25°
5,4	1,0	
7,4	1,5	
9,4	2,0	
11,3	2,5	0,26°
13,2	3,0	
15,1	3,5	
17,0	4,0	
18,9	4,5	
20,8	5,0	

\*) Калийное мыло готовится, какъ уже сказано выше, изъ 150 ч. свиноваго мыла и 40 ч.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; смѣсь обрабатывается 90% спиртомъ, взбалтывается, процеживается и затѣмъ выпаривается до-суха.

\*\*) Въмѣсто хлористаго барія можно употреблять также и азотнокислый барій [ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ]. Для этой цѣли растворяють 0,559 граммовъ  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  въ 1 литрѣ дистиллированной воды. Подробности см. Ф. Эрисманъ: Курсъ Гигіены, 1887 г. т. 1. стр. 220.

\*\*\*) Для испытанія берутъ 100 к. с. воды.

22,6	5,5	}	0,277°
24,4	6,0		
26,2	6,5		
28,0	7,0		
29,8	7,5		
31,6	8,0	}	0,294°
33,3	8,5		
35,0	9,0		
36,7	9,5		
38,4	10,0		
40,1	10,5	}	0,31°
41,8	11,0		
43,4	11,5		
45,0	12,0		

Для уясненія способа пользовапія приведенною таблицею, мы возьмемъ слѣдующій примѣръ:

Положимъ, что на 100 к. с. испытуемой воды израсходовано было 25 к. с. мыльнаго раствора для образованія постоянной пѣны. Ищемъ въ таблицѣ сначала тотъ градусъ жесткости, который соотвѣтствуетъ числу ближайшему къ 25 к. с. мыльнаго раствора. Это будетъ 24,4. Градусъ жесткости, соотвѣтствующій 24,4 к. с. мыльнаго раствора = 6,0°. Остальнымъ 0,6 к. с. мыльнаго раствора соотвѣтствуетъ градусъ жесткости =  $0,6 \times 0,277 = 0,17$ . Итакъ, мы находимъ:

$$\begin{array}{r}
 24,4 \text{ к. с.} = 6,00^\circ \\
 0,6 \text{ к. с.} = (0,6 \times 0,277) = 0,17 \\
 \hline
 25^\circ \text{ к. с.} = \text{общей жесткости} = 6,17^\circ.
 \end{array}$$

### 88. Мышьяковистый ангидридъ (бѣлый мышьякъ), $As_2O_3$ . Мол. в. 197,68.

#### Acidum arsenicosum.

**Приготовленіе.** Это соединеніе готовится на заводахъ въ большомъ количествѣ обжиганіемъ мышьяковистаго колчедана ( $FeSAs$ ) при доступѣ воздуха и сгущеніемъ возгоняющагося мышьяковистаго ангидрида; послѣдній очищается вторичною возгонкой.

**Свойства.** Очищенный мышьяковистый ангидридъ представляетъ прозрачную стекловидную массу (аморфное видоизмѣненіе), которое мало-по-малу начинаетъ кристаллизоваться. И наконецъ переходитъ въ бѣлую фарфорообразную массу (*фарфоровидный* или *кристаллическій мышьякъ*). Продажный мышья-

яковистый ангидридъ имѣеть большою частью видъ бѣлаго кристаллическаго порошка.

$As_2O_3$  трудно растворяется въ холодной водѣ и нѣсколько легче растворимъ въ кипящей водѣ. Мышьяковистый ангидридъ легко растворяется въ нагрѣтой соляной кислотѣ и выдѣляется при охлажденіи въ безцвѣтныхъ блестящихъ кристаллахъ правильной системы. Виннокаменная кислота, ѣдкія и углекислая щелочи относятся точно такъ же, какъ и соляная кислота. Въ слабой сѣрной, азотной и уксусной кислотахъ мышьяковистый ангидридъ растворяется такъ же трудно, какъ и въ водѣ. Бѣлый мышьякъ трудно растворимъ въ спиртѣ (стекловидный легче фарфоровиднаго) и эфирѣ. При  $220^\circ$  мышьяковистый ангидридъ улетучивается, не плавясь, причемъ образуются безцвѣтные пары, не имѣющіе никакого запаха.

По изслѣдованіямъ *F. Selmi* \*) видно, что аморфный или стекловидный ангидридъ растворяется въ скипидарѣ; кристаллическій же или фарфоровидный не растворяется въ немъ. Послѣдній также почти не растворяется въ петролейномъ эфирѣ и бензолѣ; нѣсколько болѣе онъ растворяется въ метиловомъ и амиловомъ алкогольѣ, эфирѣ и хлороформѣ.

Мышьяковистый ангидридъ *очень ядовитъ*, несмотря на свою малую растворимость въ водѣ; онъ не имѣеть ни запаха, ни вкуса. Водный растворъ его имѣеть, однако, сладковатый вкусъ и показываетъ *слабо-кислую реакцію*. Какъ противоядіе при отравленіи мышьяковистымъ ангидридомъ служитъ магнезія и свѣжеприготовленная водная окись желѣза (гидратъ окиси желѣза), которыя образуютъ съ  $As_2O_3$  нерастворимыя мышьяковистыя соли и поэтому препятствуютъ яду распространяться по организму.

Для открытія мышьяковистаго ангидрида или его гидрата (мышьяковистой кислоты) пользуются слѣдующими реакціями:

I. Водные растворы мышьяковистаго ангидрида, подкисленные соляною кислотою, даютъ при дѣйствіи *сѣрнистаго водорода лимонно-желтый осадокъ трехсѣрнистаго мышьяка* ( $As_2S_3$ ); нейтральные и щелочные растворы не осаждаются имъ. Осадокъ этотъ вовсе нерастворимъ въ безцвѣтномъ сѣрнистомъ аммоніѣ, въ кипящей крѣпкой сѣрной и соляной кислотахъ, но быстро и вполне растворяется въ ѣдкихъ щелочахъ, въ среднихъ и кислыхъ углекислыхъ соединеніяхъ, въ сѣрнистыхъ соединеніяхъ щелочныхъ металловъ (сѣрнистомъ калиѣ, натріѣ и т. д.), кипящей азотной кислотѣ и желтомъ сѣрнистомъ аммоніѣ.

\*) *Fresenius: Zeitschrift f. analyt. Chemie* 1880, стр. 351.

2. *Сѣрнистый аммоній* въ кислыхъ растворахъ мышьяковистой кислоты также производитъ осадокъ *трехсѣрнистаго мышьяка*. Изъ среднихъ и кислыхъ растворовъ осадокъ этотъ не выдѣляется, а остается въ растворѣ въ видѣ сульфосоли аммонія.

3. Растворъ *азотнокислаго серебра* производитъ въ растворѣ мышьяковистаго ангидрида, въ присутствіи амміака, желтый осадокъ *мышьяковистокислаго серебра*, растворимаго въ амміакѣ; азотной кислотѣ и въ азотноамміачной соли (не вполнѣ). При нагрѣваніи амміачнаго раствора мышьяковистокислаго серебра ( $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ ) до кипѣнія получается черный осадокъ металлическаго серебра, при этомъ мышьяковистая кислота переходитъ въ мышьяковую.

4. Отношеніе мышьяковистой кислоты къ сѣрнокислой мѣди см. употребленіе мѣднаго купороса.

5. Мышьяковистая кислота и ея соли могутъ быть также открыты съ помощью пробы *Рейниа* (см. свойства и употребленіе мѣди).

6. Самыя малыя количества бѣлаго мышьяка ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), нагрѣтая въ стеклянной трубкѣ съ уксуснокислымъ натріемъ, развиваютъ отвратительный запахъ *окси какодилья*.

7. При накаливаніи мышьяковистой кислоты съ различными возстановляющими веществами (содой, углемъ, крахмаломъ, сахаромъ и синеродистымъ калиемъ) происходитъ возстановленіе металлическаго мышьяка, причемъ выдѣляется сильный *чесночный* запахъ.

8. Если нагрѣть бѣлый мышьякъ съ углемъ въ стеклянной трубкѣ, то возстановляющійся при этомъ металлическій мышьякъ осаждается на охлажденныхъ ея частяхъ въ видѣ буровато-сѣраго зеркала.

9. При нагрѣваніи мышьяковистой кислоты съ крупкою азотной кислотой или царскою водкой получается мышьяковая кислота \*) и, наконецъ,

---

\*) *Мышьяковая кислота также ядовита*. Кристаллизуется она въ призмахъ, расплывающихся на воздухѣ. Она плохо растворяется въ водѣ. Соли мышьяковой кислоты большею частью нерастворимы въ водѣ, растворяются только соли щелочныхъ металловъ. При сильномъ накаливаніи мышьяковая кислота переходитъ въ мышьяковистую. Къ реактивамъ она относится почти такъ же, какъ и мышьяковистая. *Сероводородъ* (въ кислыхъ растворахъ мышьяковой кислоты) возстановляетъ ее въ мышьяковистую, которая затѣмъ превращается въ *трехсѣрнистый мышьякъ*. Здѣсь, такъ же, какъ и при мышьяковистой кислотѣ, дѣйствіе сѣрнистаго водорода обнаруживается только спустя 12—24 ч., причемъ въ среднихъ и щелочныхъ растворахъ осадка не получается. *Сѣрнистый аммоній* въ кислыхъ растворахъ мышьяковой кислоты выдѣляетъ осадокъ *пятисѣрнистаго мышьяка* ( $\text{As}_2\text{S}_5$ ). Изъ среднихъ щелочныхъ растворовъ осадокъ не выдѣляется, а остается въ растворѣ въ видѣ мышьяково-аммоніевой сульфосоли. *Азотносеребря-*

10. При помощи аппарата *Марша* можно открыть самыя малыя количества  $AS_2O_3$ .

**Испытаніе** \*) мышьяковистаго ангидрида производится въ стеклянной трубкѣ, открытой съ обѣихъ сторонъ. Черезъ эту трубку пропускаютъ слабую струю воздуха. Если мышьяковистый ангидридъ чистый, то онъ долженъ вполне улетучиться. Если же онъ оставляетъ остатокъ, чернѣющій отъ водорода, то въ немъ содержится примѣсь  $Sb_2O_3$ .

1—2 капли уксуснокислаго свинца не должны окрашивать въ бурый цвѣтъ растворъ 10 гр.  $AS_2O_3$  въ фѣдкомъ натрѣ, что укажетъ на отсутствіе сѣрнистаго мышьяка. Въ обоихъ случаяхъ мышьяковистый ангидридъ не пригоденъ для анализова.

**Употребленіе.** Въ качественномъ анализѣ (какъ реактивъ на уксусную кислоту) и въ количественномъ (въ іодометріи).

## 89. Мѣдный купоросъ, $CuSO_4 + 5H_2O$ , Мол. в. 248,80.

### *Cuprum sulfuricum.*

**Приготовленіе.** Мѣдный купоросъ готовится обыкновенно нагрѣваніемъ металлической мѣди въ крѣпкой сѣрной кислотѣ (5 ч. мѣди и 20 ч. англійской сѣрной кислоты), причемъ выдѣляется сѣрнистый газъ:  $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ . Растворъ разбавляется водой, нагрѣвается, процѣживается и упаривается до  $30^\circ V$ . и затѣмъ кристаллизуется. Обыкновенно при полученіи мѣднаго купороса къ сѣрной кислотѣ прибавляютъ немного азотной кислоты, служащей для скорѣйшаго окисленія мѣди. Реакція идетъ согласно слѣдующему уравненію:

$$3Cu + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3CuSO_4 + 4H_2O + 2NO.$$

Получающійся при этомъ растворъ выпаривается до-суха; сухой остатокъ растворяется въ горячей водѣ, жидкость процѣживается и упаривается до кристаллизаціи. Кристаллы высушиваются между пропускной бумагой.

Мѣдный купоросъ получается также раствореніемъ окиси мѣди въ сѣрной кислотѣ, процѣживаніемъ раствора и упариваніемъ его до кристаллизаціи.

*ная соль* производить въ растворахъ мышьяковой кислоты краснобурый осадокъ *мышьяковокислаго серебра* ( $Ag_3AsO_4$ ), растворяющійся въ азотной кислотѣ, аммиакѣ и не вводя въ азотноаммиачной солей. *Мѣдный купоросъ* производить въ растворахъ мышьяковой кислоты синезеленый осадокъ (см. свойства и употребленіе мѣднаго купороса). Кусокъ *металлической мѣди* (съ блестящею поверхностью), опущенный въ растворъ мышьяковой кислоты, покрывается (такъ же, какъ и въ присутствіи мышьяковистой кислоты) сѣрымъ налетомъ. Отношеніе мышьяковой кислоты къ сѣрникоислему магнію см. *употребленіе горькой соли*. Къ возстановляющимъ веществамъ она относится точно такъ же, какъ и мышьяковистая кислота.

\*\*) *Hütte*: Taschenbuch f. Chemiker und Hüttenleute 1883 г., стр. 223.

**Свойства.** Кристаллы мѣднаго купороса имѣютъ красивый синій цвѣтъ; ихъ уд. в. = 2,19. При 100° эта соль теряетъ 4 пая кристаллизаціонной воды, а при 220° и остальной пай, причемъ получается бѣлый порошокъ безводной соли, который отъ соприкосновенія съ водою снова синѣетъ. Обезвоженный  $\text{CuSO}_4$  способенъ отнимать воду отъ веществъ содержащихъ ее. Мѣдный купоросъ легко растворяется въ водѣ и разведенномъ спиртѣ (въ абсолютномъ спиртѣ нерастворимъ).

100 частей воды растворяютъ при комнатной температурѣ 40 гр. мѣднаго купороса, при температурѣ кипѣнія 200 гр. Приводимъ таблицу удѣльнаго вѣса растворовъ  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  при 15°.

Уд. вѣсь.	Проц. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ .	Уд. вѣсь.	Проц. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ .
1.0126	2	1.0933	14
1.0254	4	1.1063	16
1.0384	6	1.1208	18
1.0516	8	1.1354	20
1.0649	10	1.1501	22
1.0785	12	1.1659	24

*Водные растворы имѣютъ синій цвѣтъ и показываютъ кислую реакцію.* Въ крѣпкой соляной кислотѣ сѣрнокислая мѣдь растворяется при значительномъ пониженіи температуры. Изъ получающагося при этомъ зеленого раствора, если онъ только достаточно крѣпокъ, выдѣляются со временемъ кристаллы хлористой мѣди ( $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ).

На воздухѣ мѣдный купоросъ нѣсколько вывѣтривается, поэтому онъ долженъ сохраняться въ хорошо закупоренныхъ стеклянкахъ.

**Испытаніе.** Изъ раствора сѣрнокислой мѣди сѣрнистый водородъ долженъ выдѣлить всю мѣдь, такъ что фильтратъ не долженъ измѣняться отъ дѣйствія амміака и сѣрнистаго аммонія и при выпариваніи на платиновой пластинкѣ не долженъ давать остатка.

Растворяютъ 5 гр. мѣднаго купороса въ 25 к. с. воды, прибавляютъ 15 к. с. амміака, причемъ растворяется образовавшійся раньше осадокъ; вся жидкость сливается на широкій фильтръ и по стеченіи жидкости фильтръ промывается попеременно то водою, то амміакомъ, пока онъ не потеряетъ своей синей окраски; на фильтрѣ не должно остаться бурыхъ пятен (*отсутствіе желѣза*).

**Употребленіе.** 1) Если къ водному среднему раствору іодистыхъ металловъ прибавить немного раствора, состоящаго изъ одной части *мѣднаго* и  $2\frac{1}{2}$  ч. *жельзнаго* купороса, то получится *врязнобѣлый* осадокъ *іодистой мѣди*; хлористыя и бромистыя соединенія не осаждаются этимъ реактивомъ (см. іодистый калий).

2) Въ водномъ растворѣ жельзистосинеродистыхъ металловъ *сѣрноокислая мѣдь* даетъ *красновато-бурый* осадокъ *жельзисто-синеродистой мѣди* (см. также желтая кровяная соль).

3) Мѣдный купоросъ съ растворами нейтральныхъ солей *мышьяковой кислоты* даетъ *синевато-зеленый* осадокъ, растворяющійся въ щелочахъ, но не измѣняющійся при кипяченіи.

4) Сѣрноокислая мѣдь въ растворѣ мышьяковистыхъ солей даетъ *желтовато-зеленый* осадокъ *мышьяковистокислой мѣди*.

Если же растворъ мышьяковистой соли предварительно разбавить ѣдкимъ кали и затѣмъ прилить къ нему нѣсколько капель мѣднаго купороса, то получится голубой растворъ (осадка не происходитъ). При нагрѣваніи выдѣляется оранжевый осадокъ закиси мѣди, а жидкость обезцвѣчивается (*Меншуткинъ*).

Изъ вышесказаннаго видно, что сѣрноокислая мѣдь употребляется въ качественномъ анализѣ для открытія іодистоводородной кислоты, жельзистосинеродистыхъ соединеній, мышьяковой и мышьяковистой кислотъ. Кромѣ того мѣдный купоросъ служитъ также въ лабораторіяхъ для приготовленія *фелинговой жидкости*.

**Продажный мѣдный купоросъ** представляетъ обыкновенно довольно чистый препаратъ. Препараты съ большимъ содержаніемъ жельза легко узнаются по цвѣту (сѣрый оттѣнокъ).

## 90. Мѣдь, Cu, Ат. в. 63,18.

### Cuprum metallicum.

**Приготовленіе.** Чистая мѣдь получается осажденіемъ раствора мѣднаго купороса металлическимъ жельзомъ; освѣвшую мѣдь кипятятъ съ соляной кислотой для удаленія жельза, затѣмъ промываютъ ее, высушиваютъ, сплавляютъ и полученный такимъ образомъ сплавъ прокатываютъ въ тонкія пластинки.

**Свойства и употребленіе.** Металлическая мѣдь съ чистой блестящей поверхностью въ видѣ пластинки или проволоки, при погруженіи въ подкисленный соляной кислотой растворъ мышьяковистой соли, покрывается налетомъ *стально-сѣраго* цвѣта. Помощью этой реакціи можно открыть до 0,0000004 ч. мышь-

яковистой кислоты, но такіе слабые растворы должны быть нагрѣты (проба *Рейнша*).

Мѣдь употребляется также для возстановленія ртути. Если опустить въ ртуть мѣдную пластинку или монету, имѣющую блестящую поверхность, то она покроется бѣлымъ налетомъ, получающимъ при треніи серебристый блескъ. Помощью этой реакціи открывається 0,00005 грам. ртути (*Трансъ*).

Металлическая мѣдь употребляется также въ лабораторіяхъ для приготовленія мѣднаго купороса и окиси мѣди. При органическихъ анализахъ мѣдь употребляется въ видѣ спиралей, которыя передъ изслѣдованіемъ прокаливаются въ тигляхъ для удаленія находящейся на нихъ пыли.

**Испытаніе.** Чистая мѣдь должна растворяться безъ остатка въ азотной кислотѣ и полученный растворъ *азотнокислой мѣди* не долженъ давать осадка съ амміакомъ (*железо, свинецъ и пр.*) и съ соляной кислотой (*серебро*).

**Количественное опредѣленіе** содержанія чистой мѣди въ препаратѣ совершается такъ: растворяютъ взвѣшенное количество металла въ азотной кислотѣ, разбавленный растворъ осаждаютъ сѣроводородомъ, осадокъ (сѣрнистую мѣдь,  $\text{CuS}$ ) возстановляютъ въ струѣ водорода до полусѣрнистой мѣди ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), которую и взвѣшиваютъ\*).

**Продажная мѣдь.** Въ лабораторіяхъ большей частью употребляютъ мѣдь въ видѣ проволоки или пластинки; добывается она, обыкновенно, электролитическимъ путемъ и очень чиста. Мѣдь, добываемая на заводахъ не электролитическимъ путемъ, содержитъ, даже въ лучшихъ своихъ сортахъ, примѣсь желѣза и закиси мѣди.

## 91. Натристая известь, $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$ .

**Приготовленіе.** Къ концентрированному раствору ѣдкаго натра прибавляютъ двойное количество негашеной извести, перемѣшиваютъ, выпариваютъ до-суха въ желѣзномъ сосудѣ, прокаливаютъ затѣмъ (не очень сильно) въ гессенскомъ тиглѣ, измельчаютъ въ куски, просѣиваютъ черезъ сито для отдѣленія мелкихъ частей отъ крупныхъ и сохраняютъ въ плотно закупоренныхъ стеклянкахъ.

**Испытаніе.** Отъ дѣйствія соляной кислоты она не должна сильно шипѣть. Если смѣшать натристую известь съ сахаромъ и затѣмъ прокалить эту смѣсь, то не должно происходить выдѣленія амміака.

\*) *Fresenius: Quantitative Analyse; см. также Chemiker-Zeit. 1893, стр. 1691.*

**Употребленіе.** Порошкообразная натристая известь служитъ для опредѣленія азота въ органическихъ соединеніяхъ, а въ видѣ зеренъ она употребляется для поглощенія углекислоты.

## 92. Нафтоль ( $\alpha$ -), $C_{10}H_7OH$ , Мол. в. 143,66.

### Naphtolum $\alpha$ .

**Приготовленіе.**  $\alpha$ -нафтоль можетъ быть полученъ лабораторнымъ путемъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на  $\alpha$ -нафтиламинъ ( $C_{10}H_7NH_2$ ) а также сплавленіемъ  $\alpha$ -сульфонафталиновой кислоты съ ѣдкимъ кали. Нафтоль вырабатывается въ громадныхъ количествахъ въ технику для приготовленія пигментовъ и въ лабораторіяхъ обыкновенно пользуются продажнымъ препаратомъ.

**Свойства.**  $\alpha$ -нафтоль представляетъ безцвѣтные кристаллы съ температурой плавленія въ  $95^\circ$ ; запахомъ своимъ онъ напоминаетъ феноль, хорошо растворяется въ спиртѣ, эфирѣ и въ щелочахъ, трудно въ водѣ.

**Испытаніе.** При нагреваніи  $\alpha$ -нафтоль долженъ вполне улетучиваться. Правильная точка плавленія является гарантіей чистоты препарата.

**Употребленіе.** *Molisch* \*) предложилъ пользоваться  $\alpha$ -нафтоломъ въ качествѣ реактива на сахаръ. *Реакція чрезвычайно чувствительная* и уже удается при содержаніи  $0,00001\%$  сахара въ растворѣ. Продѣлываютъ ее слѣдующимъ образомъ: къ  $\frac{1}{2}$ —1 к. с. испытуемой жидкости приливаютъ 2 капли  $15$ — $20\%$  спиртового раствора  $\alpha$ -нафтола, жидкость нѣсколько мутнѣетъ и тогда къ ней осторожно приливаютъ почти двойной объемъ крепкой сѣрной кислоты и встряхиваютъ; моментально появляется характерное *темно-голубоватофиолетовое окрашиваніе*. При приливаніи воды выпадаетъ *темно-голубой осадокъ*, растворимый съ желтымъ цвѣтомъ въ спиртѣ и эфирѣ, а въ ѣдкомъ кали съ золотистымъ цвѣтомъ. Всѣ виды сахара даютъ съ  $\alpha$ -нафтоломъ эту реакцію; съ  $\beta$ -нафтоломъ реакція не удается.  $\alpha$ -нафтоль можетъ служить также хорошимъ реактивомъ на *хлороформъ* и *хлоралидратъ*. Нагреваютъ нѣсколько к. с. щелочнаго нафтола (0,1 гр. нафтола въ 50 гр. ѣдкой щелочи) въ пробиркѣ и къ нимъ приливаютъ испытуемую жидкость. Въ присутствіи *хлороформа* или *хлоралидрата* появляется *интенсивное голубое окрашиваніе*;  $\beta$ -нафтоль производитъ также это окрашиваніе, но оно очень быстро исчезаетъ.

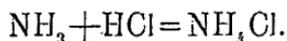
\*) Zeitschrift für analyt. Chemie 1887 г., стр. 369, 258 и 402; Monatshefte f. Chemie 6, 198.

**Продажный  $\alpha$ -нафтолъ.** Имѣется очень чистый специальный препарат  $\alpha$ -naphtholum recrystallisatum albissimum. Технический  $\alpha$ -нафтолъ содержитъ всегда нѣкоторое количество  $\beta$ -нафтола.

### 93. Нашатырь, $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Мол. в. 53,38.

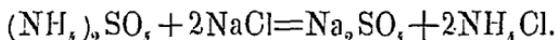
#### Ammonium chloratum.

**Приготовление.** Нашатырь или хлористый аммоній добывается въ большомъ количествѣ на газовыхъ заводахъ посредствомъ насыщениа имѣющихся тамъ въ избыткѣ амміачныхъ водъ соляной кислотой, выпариванія раствора и возгонки сухаго остатка для удаленія смолистыхъ веществъ. Въ настоящее время чаще всего практикуется слѣдующій способъ добыванія нашатыря: газовыя воды нагрѣваются съ известью и выдѣляющійся при этомъ амміакъ пропускають въ соляную кислоту; реакція идетъ такъ:



Въ лабораторіяхъ нашатырь можетъ быть полученъ дѣйствіемъ нашатырнаго спирта на соляную кислоту до тѣхъ поръ, пока полученный растворъ будетъ показывать среднюю реакцію. Жидкость упаривается затѣмъ до-суха и сухой остатокъ возгоняется.

Хлористый аммоній получается также при возгонкѣ смѣси солей сѣрнокислаго аммонія и хлористаго натрія:



Полученный тѣмъ или другимъ способомъ хлористый аммоній очищается вторичною возгонкою. Если приходится пользоваться продажнымъ нашатыремъ, то выбираютъ бѣлые куски этой соли и перекристаллизовываютъ ихъ. Если продажный нашатырь содержитъ желѣзо, то его прежде всего слѣдуетъ очистить отъ этой вредной примѣси. Для этой цѣли прибавляютъ къ кипящему раствору продажнаго хлористаго аммонія немного сѣрнистаго аммонія, нагрѣвають до тѣхъ поръ, пока жидкость почти не будетъ имѣть щелочной реакціи, даютъ осѣсть образовавшемуся осадку, процеживаютъ растворъ, упариваютъ и кристаллизуютъ.

**Свойства.** Возгоняемый нашатырь образуетъ безцвѣтную волокнистую массу. Изъ воднаго раствора онъ чаще всего кристаллизуется въ видѣ бѣлыхъ кубовъ или октаэдровъ, расположенныхъ подобно бородкѣ пера. При нагрѣваніи до  $100^\circ$  нашатырь остается почти безъ измѣненія, при болѣе высокой температурѣ улетучивается, не плавясь предварительно. При

нагрѣваніи нашатыря съ известковѣмъ молокомъ получается амміакъ (см. пригот. амміака). Онъ трудно растворяется въ спиртѣ и легко въ водѣ.

100 ч. воды растворяють:

т°С.	% нашатыря.	т°С.	% нашатыря.	т°С.	% нашатыря.
0	28,40	40	46,16	90	63,92
10	32,84	50	50,60	90	68,36
20	37,28	60	55,04	100	72,80
30	41,72	70	59,48	110	77,24

Удѣльный вѣсъ раствора хлористаго аммонія при +15°.

Уд. вѣсъ.	Проц. NH <sup>4</sup> Cl	Уд. вѣсъ.	Проц. NH <sup>4</sup> Cl	Уд. вѣсъ.	Проц. NH <sup>4</sup> Cl
1.00316	1	1.03081	10	1.05648	19
1.00632	2	1.03370	11	1.05929	20
1.00948	3	1.03658	12	1.06204	21
1.01264	4	1.03947	13	1.06479	22
1.01580	5	1.04325	14	1.06754	23
1.01880	6	1.04524	15	1.07029	24
1.02180	7	1.04805	16	1.07304	25
1.02481	8	1.05086	17	1.07575	26
1.02781	9	1.05367	18	1.07658	26.297

*Растворы нашатыря имѣютъ среднюю реакцію, при нагрѣваніи они нѣсколько выдѣляютъ амміакъ и начинаютъ показывать кислую реакцію.*

**Испытаніе.** Нагрѣвають 3 гр. нашатыря въ платиновомъ тиглѣ: они должны улетучиться безъ остатка; 5 гр. нашатыря растворяются въ 3 гр. воды, къ раствору приливаютъ магnezіальной смѣси и амміака: не должно быть осадка даже послѣ продолжительнаго стоянія (*отсутствіе фосфорной и мышьяковой кислотъ*). Водный растворъ нашатыря (1:20) не долженъ

измѣняться отъ сѣрнистаго водорода, амміака, сѣрнистаго аммонія и щавелевокислаго аммонія; хлористый барій не долженъ давать мути (*отсутствіе металловъ, земель и сѣрной кислоты*). Къ раствору нашатыря (1:10) приливаютъ соляной кислоты и хлорнаго желѣза: не должна появляться красная окраска (*роданистаго соединенія*).

**Количественное опредѣленіе амміака** въ хлористомъ аммоніѣ можетъ быть произведено такъ же, какъ и для всѣхъ аммонійныхъ солей выдѣленіемъ амміака при помощи ѣдкой щелочи, улавливаніемъ его титрованнымъ растворомъ кислоты и обратнымъ титрованіемъ послѣдней.

**Употребленіе.** Нашатырь употребляется при аналитическихъ изслѣдованіяхъ главнымъ образомъ для удержанія въ растворѣ солей магнія, марганца и друг. Слѣдуетъ вспомнить условіе образованія осадка *фосфорнокислой амміачномагнезіальной соли*. Получается этотъ послѣдній при дѣйствіи на магнезіальныя соли фосфорнокислымъ натріемъ или фосфорной солью (фосфорнатріевоамміачной солью) въ присутствіи амміака и *хлористаго аммонія*; послѣдній прибавляется для того, чтобы отъ амміака не осѣлъ гидратъ окиси магнія. Далѣе извѣстно, что дѣйствіемъ  $\text{NaHO}$ ,  $\text{KHO}$  или амміака на соли закиси марганца осаждается гидратъ закиси марганца,  $\text{Mn}(\text{HO})_2$ ; въ присутствіи же хлористаго аммонія осадокъ этотъ не образуется, потому что  $\text{Mn}(\text{HO})_2$  растворимъ въ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Наконецъ, нашатырь служитъ въ лабораторіяхъ для приготовленія амміака (см. выше амміакъ).

**Продажный нашатырь.** Нашатырь поступаетъ въ продажу въ видѣ кусковъ и въ видѣ кристаллическаго порошка. Оба препарата бывають чрезвычайно различнаго достоинства и внѣшняго вида. Плохіе сорта имѣють обыкновенно сѣрый или желто-сѣрый цвѣтъ и содержатъ много примѣсей (сѣрно-кислыхъ солей, щелочей, щелочноземельныхъ металловъ, желѣза и роданистыхъ соединеній). Въ техническомъ хлористомъ аммоніѣ встрѣчается также хлористый свинецъ. Для аналитическихъ цѣлей нужно употреблять только лучшіе сорта нашатыря.

#### 94. Нитрозо- $\beta$ -нафтоль, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$ , Мол. в. 172,63.

##### Nitroso-Beta-Naphtol.

**Приготовленіе.** *Henriques* и *Pinski* (Ber. d. d. Chem. Ges. 28, стр. 1328) даютъ слѣдующій очень удобный способъ приготовленія химически-чистаго нитрозо- $\beta$ -нафтола, принятый фирмой *Kahlbaum*. 100 ч. продажнаго  $\beta$ -нафтола и 75 ч. хло-

ристаго цинка растворяются въ 600 ч. спирта. Растворъ нагрѣваютъ до кипѣнія и къ нему прибавляютъ концентрированный водный растворъ 50 ч. азотистокислаго натрія. Послѣ прибавленія азотистокислаго натрія, растворъ довольно быстро начинаетъ окрашиваться *въ красный цвѣтъ*, и, послѣ непродолжительнаго кипяченія, выпадаетъ осадокъ *цинковой соли нитрозо-β-нафтола*. Жидкость оставляютъ на ночь, на слѣдующій день отфильтровываютъ выдѣлвшуюся соль и промываютъ ее небольшимъ количествомъ спирта. Къ цинковой соли прибавляютъ 10 ч. воды и кипятятъ ее съ 1% растворомъ ѣдкаго натра до тѣхъ поръ, пока вся *цинковая соль не приметъ зеленой окраски, свойственной натріевой соли*. По охлажденіи жидкости, отфильтровываютъ натріевую соль, промываютъ ее небольшимъ количествомъ воды и разлагаютъ на холоду не очень слабой соляной кислотой. *Выдѣляется почти химически чистый нитрозо-β-нафтоль*. Дальнѣйшее очищеніе его производится раствореніемъ въ концентрированномъ растворѣ соды, фильтрованіемъ осадка и разложеніемъ его при помощи крѣпкой сѣрной кислоты. При этомъ способѣ 100 вѣс. ч. β-нафтола даютъ 115 вѣс. ч. нитрозо-β-нафтола.

**Свойства.** Нитрозо-β-нафтоль представляетъ темно-оранжевые кристаллы съ температурой плавленія 109,5°; онъ легко растворимъ въ эфирѣ и горячемъ алкоголѣ.

**Испытаніе.** Температура плавленія является достаточной гарантіей чистоты препарата.

**Употребленіе.** Нитрозо-β-нафтоль примѣняется въ количественномъ анализѣ для отдѣленія кобальта отъ никкеля, мѣди отъ свинца, цинка, марганца, магнія и др. *Для отдѣленія кобальта отъ никкеля* слѣдуетъ по *Knorre* \*) перевести ихъ въ сѣрнокислыя или хлористыя соединенія (въ растворѣ не должно быть соединеній желѣза и хрома). Растворъ подкисляется нѣсколькими к. с. соляной кислоты и подогревается. Къ нагрѣтой жидкости приливаютъ растворъ нитрозо-β-нафтола въ 50% уксусной кислотѣ, который осаждастъ кобальтъ; по охлажденіи жидкости приливаютъ вновь нѣкоторое количество нитрозо-β-нафтола, чтобы удостовѣриться въ полнотѣ осажденія. Затѣмъ жидкость оставляютъ стоять нѣсколько часовъ, послѣ чего отфильтровываютъ осадокъ, промываютъ его холодной водой, 12% теплой соляной кислотой (для удаленія всего никкеля) и, наконецъ, горячей водой. Фильтръ слѣдуетъ всегда брать

\*) Bericht. d. d. Chem. Ges. 18,699 и 20,283; также Chem.-Zeit. 1895 г., стр. 1421.

довольно большой, такъ какъ осадокъ очень объемистый. Къ сухому остатку прибавляютъ нѣсколько кристалликовъ щавелевой кислоты, фильтръ осторожно складываютъ и помѣщаютъ въ предварительно прокаленный и взвѣшенный тигель *Rose*. Вначалѣ нагрѣваніе производится осторожно, затѣмъ, когда органическое вещество сгоритъ, тигель сильно прокаливается, причѣмъ пропускается струя водорода, прошедшаго черезъ вульфову стеклянку съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра. Послѣ прокаливанія взвѣшиваютъ тигель съ *металлическимъ кобальтомъ*.

*Для опредѣленія количества никкеля*, растворъ, содержащій никкель и кобальтъ осаждается ѣдкимъ кали; осадки восстанавливаются при прокаливаніи струей водорода до металла и взвѣшиваются. Зная количество кобальта и никкеля и, опредѣливши вышеописаннымъ путемъ количество кобальта, находятъ *по разности* количество никкеля.

*Отдѣленіе мѣди отъ свинца, цинка, марганца, магнія и др. металловъ* производится слѣдующимъ образомъ: металлы должны быть въ растворѣ въ видѣ сѣрнокислыхъ или хлористыхъ соединений; если растворъ очень кислый, то онъ нейтрализуется амміакомъ и затѣмъ нѣсколько подкисляется двумя или тремя каплями соляной кислоты. Въ нагрѣтый до кипѣнія растворъ приливаютъ избытокъ раствора нитрозо- $\beta$ -нафтола въ 50% уксусной кислотѣ; осаждается мѣдная соль, которая спустя нѣкоторое время отфильтровывается и промывается холодной водой до тѣхъ поръ, пока капля промывной воды, при испареніи на крышкѣ платиноваго тигля, не будетъ давать никакого остатка. Послѣ промыванія осадокъ высушивается и вмѣстѣ съ фильтромъ помѣщается во взвѣшенный тигель, въ которомъ и прокаливается. Для ускоренія сгоранія органическаго вещества кладутъ въ фильтръ нѣсколько кристалликовъ щавелевой кислоты. Прокаливаніе должно производить осторожно, такъ какъ вначалѣ нагрѣванія происходитъ обильное выдѣленіе газовъ, которые могутъ разбросать вещество. Прокаливаніе должно производить до тѣхъ поръ, пока не сгоритъ весь уголь. Полученную окись мѣди взвѣшиваютъ и вычисляютъ содержаніе мѣди. Способъ этотъ непримѣнимъ въ присутствіи желѣза и кобальта, такъ какъ они также осаждаются нитрозо- $\beta$ -нафтоломъ.

**Продажный нитрозо- $\beta$ -нафтолъ.** Въ продажѣ имѣется очень чистый препаратъ специально для анализа.

## 95. Нитропруссидный натрій, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 297,67.

### Natrium nitro-prussicum.

**Приготовление.** Нагрѣваютъ 4 ч. измельченной желтой кровяной соли съ 5,5 ч. разбавленной пополамъ продажной азотной кислоты (уд. в. 1,24); при нагрѣваніи происходитъ выдѣленіе ціана, синильной кислоты, углекислаго газа и азота. По охлажденіи жидкости, выкристаллизовывается азотнокислый калий, жидкость профильтровывается, фильтратъ выпаривается, причемъ выпадаетъ оставшійся еще въ растворѣ азотнокислый калий; послѣ вторичнаго фильтрованія фильтратъ нейтрализуютъ углекислымъ натріемъ и выпариваютъ на водяной банѣ. Сухой остатокъ растворяютъ въ спирту и подвергаютъ кристаллизациі.

**Свойства.** Нитропруссидный натрій представляетъ большіе рубиново-красные кристаллы ромбической системы; онъ растворимъ въ водѣ (1 ч. соли въ 2,5 ч. воды при обыкновенной температурѣ) и спиртѣ. При  $100^\circ$  кристаллы не теряютъ своей кристаллизационной воды. Водный растворъ нитропруссиднаго натрія разлагается уже въ разсѣянномъ свѣтѣ (даже въ темныхъ стеклянкахъ), на свѣту разложеніе идетъ очень быстро, причемъ выдѣляется *синій осадокъ*. Въ щелочномъ растворѣ нитропруссидный натрій является сильнымъ возстановителемъ.

**Испытаніе.** О чистотѣ препарата можно судить по внѣшнему виду (красивые рубиново-красные кристаллы) и по полной растворимости (безъ мути) въ водѣ. Находящіеся иногда въ препаратѣ въ видѣ примѣси кристаллы азотнокислаго калия легко узнаются простымъ глазомъ. Реакцію на присутствіе сѣрной кислоты производятъ приливаніемъ къ водному раствору препарата (1:50) хлористаго барія и нѣсколькихъ капель слабой соляной кислоты.

**Употребленіе.** Какъ и всѣ растворимые нитропруссиды, нитропруссидный натрій даетъ съ растворами сѣрнистыхъ щелочей и щелочно-земельныхъ металловъ (даже при большомъ разбавленіи) *красивое пурпурово-красное окрашиваніе, быстро переходящее въ синее*; окрашиваніе это непостоянно; разложеніе наступаетъ очень быстро съ выдѣленіемъ синильной кислоты, азота, амміака, сѣры и окиси желѣза. Реакція эта можетъ быть примѣнена для свободныхъ щелочей и щелочно-земельныхъ растворовъ: въ испытуемый растворъ пропускаютъ нѣсколько

пузырьковъ сѣроводорода и прибавляютъ нѣсколько капель нитропруссиднаго натрія—появляется характерное окрашиваніе даже въ такихъ разведенныхъ растворахъ, какъ 1:20000 ч. воды. Концентрированный растворъ сѣрнистаго кальція (CaS) легко даетъ окрашиваніе, слабый растворъ не даетъ ясной реакціи и необходимо бываетъ прибавленіе нѣсколькихъ капель ѣдкаго натра или кали и тогда реакція дѣлается чрезвычайно чувствительной. Органическія основанія и щелочно реагирующія соли (сода, бура, фосфорнокислый натрій) по обработкѣ сѣроводородомъ также даютъ характерное окрашиваніе. *Свободный сѣроводородъ не даетъ окрашиванія съ нитропруссиднымъ натріемъ и для обнаруживанія свободнаго сѣроводорода нужно прилить къ испытываемой жидкости ѣдкаго натра (или амміака) и затѣмъ только нитропруссиднаго натрія*; если желаютъ обнаружить присутствіе сѣроводорода въ газовой смѣси, то ее пропускаютъ черезъ растворъ ѣдкаго натра \*). *Kral* и *Geissler* \*\*) рекомендуютъ примѣнять для реакціи на сѣроводородъ бумагу, пропитанную амміачнымъ растворомъ нитропруссиднаго натрія.

Препаратъ нужно сохранять въ стеклянкахъ съ притертыми пробками; растворъ долженъ храниться въ темной стеклянкѣ.

**Продажный нитропруссидный натрій.** Нѣкоторые препараты содержатъ значительное количество сѣрнокислыхъ соединений.

## 96. Окись мѣди, CuO, Мол. в. 79,14.

### Suprum oxydatum.

**Приготовленіе.** Окись мѣди получается въ видѣ чернаго порошка при накаливаніи металлической мѣди на воздухъ (мѣдная окалина). Въ лабораторіяхъ она можетъ быть легко получена дѣйствіемъ ѣдкаго кали или натра на мѣдный купоросъ, при этомъ выдѣляется *свѣтло-синій*, объемистый осадокъ *водной окиси мѣди*, которая при нагрѣваніи легко распадается на воду и окись мѣди. Конецъ реакціи ясно виденъ, потому что осадокъ чернѣетъ. Окись мѣди получается также прокаливаніемъ азотномѣдной соли \*\*\*) въ гессенскомъ тиглѣ. Прока-

\*) *Brunner*: Rep. d. Chem.-Ztg. 1889 г., стр. 221.

\*\*) *Kral*: Pharm. Centralh. 1896 г., стр. 69; *Geissler*: Pharm. Centralh. 1896 г., стр. 90.

\*\*\*) *Азотномѣдная соль* получается дѣйствіемъ азотной кислоты на мѣдныя опилки. Полученный растворъ процѣживаютъ, выпариваютъ до-суха, снова растворяютъ въ водѣ и подвергаютъ кристаллизаціи. Кристаллы высушиваются и сохраняются въ закрытыхъ стеклянкахъ.

ливаемую соль слѣдуетъ время отъ времени перемѣшивать стеклянной палочкой. Получаемая въ тиглѣ масса растирается въ агатовой или фарфоровой ступкѣ и сохраняется въ хорошо закупоренныхъ стеклянкахъ, въ которыя вставлены трубки, наполненные хлористымъ кальціемъ.

**Свойства и употребленіе.** Безводная окись мѣди представляется въ видѣ чернаго порошка. Окись мѣди нерастворима въ водѣ, но довольно легко растворяется въ *аммиакѣ, соляной, сѣрной и азотной кислотахъ*. Сильно прокаленная окись мѣди имѣетъ черновато-сѣрый цвѣтъ. При накаливаніи окиси мѣди съ органическими тѣлами она легко восстанавливается въ металлическую мѣдь, органическія же вещества окисляются. *Благодаря этому окись мѣди и употребляется при органическихъ изслѣдованіяхъ для сжиганія органическихъ тѣлъ*. Водородъ и окись углерода также восстанавливаютъ окись мѣди въ металлическую мѣдь.

**Испытаніе.** 2 гр. окиси мѣди растворяются въ соляной кислотѣ; растворъ разбавляется водою до 100 к. с. (*онъ долженъ быть почти прозрачнымъ*) и осаждается сѣроводородомъ; фильтруютъ, фильтратъ испаряютъ, а подѣ конецъ накачиваютъ (*небольшой остатокъ указываетъ на примѣсь желѣза*).

Растворъ окиси мѣди въ соляной кислотѣ (1:50) не долженъ мутиться ни отъ хлористаго барія, ни отъ сѣрной кислоты.

Для опредѣленія количества мѣди въ препаратѣ, его растворяютъ въ избыткѣ соляной кислоты, растворъ фильтруютъ и осаждаютъ мѣдь сѣроводородомъ; сѣрнистую мѣдь (CuS) восстанавливаютъ водородомъ до  $Cu_2S$  и взвѣшиваютъ.

**Продажная окись мѣди.** Имѣются слѣдующіе препараты: *Cuprum oxydatum purum pulveratum*, *Cuprum oxydatum purum granulatum* и *Cuprum oxydatum purum* въ видѣ проволоки. Этотъ послѣдній обыкновенно и употребляется въ органическомъ анализѣ.

По *Frankland'у* и *Armstrong'у* окись мѣди, приготовленная изъ азотномѣдной соли, обыкновенно содержитъ минимальныя количества азота и угольной кислоты.

## 97. Окись ртути, HgO, Мол. в. 215,76.

### Hydrargyrum oxydatum.

**Приготовленіе.** Окись ртути можетъ быть приготовлена продолжительнымъ нагрѣваніемъ металлической ртути при доступѣ воздуха (*Mercurius praecipitatus per se*); наиболѣе подходящая температура лежитъ около 45°. Окись ртути получается

нагрѣваніемъ азотнокислой ртути до совершеннаго улетучиванія азотной кислоты; остающаяся окись ртути (*краснаго цвѣта*) промывается сначала слабымъ горячимъ растворомъ ѣдкаго натра, затѣмъ водою и высушивается. Въ лабораторіяхъ окись ртути можетъ быть приготовлена еще слѣдующимъ образомъ: растворъ сулемы вливается, при постоянномъ размѣшиваніи, въ 30% растворъ ѣдкаго натра. Выдѣляющійся при этомъ осадокъ (*желтаго цвѣта*) хорошенько промывается и высушивается.

*J. Volhard* \*) предлагаетъ слѣдующій способъ для полученія чистой окиси ртути. Продажная сулема (Sublimat) тщательнo растирается съ  $\frac{1}{10}$  по вѣсу красной окиси ртути и смѣсь подвергаютъ возгонкѣ въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ. Благодаря прибавкѣ окиси ртути сулема возгоняется труднѣе, чѣмъ безъ нея. Полученная такимъ образомъ возгонкою сулема отличается особенною чистотою. Если къ раствору такой сулемы прибавить растворъ чистаго, не содержащаго примѣси желѣза, ѣдкаго натра, то осаждается чистая окись ртути (последняя до того чиста, что при нагрѣваніи 4—5 гр. ея на платиновомъ листкѣ она совершенно улетучивается, не давая ни малѣйшаго остатка). Получающійся такимъ образомъ осадокъ промывается, высушивается и сохраняется въ закрытыхъ стеклянкахъ.

**Свойства.** Окись ртути, полученная нагрѣваніемъ  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  или продолжительнымъ накаливаніемъ металлической ртути на воздухѣ, представляетъ порошокъ *ярко-краснаго цвѣта, желтлющій при растираніи*; если же она была выдѣлена изъ  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  или сулемы ѣдкимъ натромъ, то является въ видѣ желтаго, аморфнаго, мелкаго порошка. Окись ртути темнѣетъ отъ дѣйствія свѣта; при осторожномъ нагрѣваніи она чернѣетъ, а при охлажденіи снова принимаетъ свой первоначальный цвѣтъ. Окись ртути гидрата не даетъ; она почти нерастворима въ водѣ ( $\frac{1}{30000}$  ч.), винномъ спиртѣ и щавелевой кислотѣ\*\*), но растворяется въ соляной и азотной кислотахъ. При слабомъ калильномъ жарѣ окись ртути распадается на металлическую ртуть и кислородъ; этимъ свойствомъ  $\text{HgO}$  пользуются въ лабораторіяхъ для полученія изъ нея кислорода.

**Испытаніе.** Чистая окись ртути должна вполнѣ улетучиваться при нагрѣваніи; если при этомъ выдѣляются красные пары, то это указываетъ на присутствіе основной азотнокислой соли.

\*) *Fresenius*: Zeitschr. f. analyt. Chemie 1881 г., стр. 268.

\*\*) Слѣдуетъ оговориться, что только *красная окись ртути*, получаемая сухимъ путемъ, не пзмѣняется отъ дѣйствія щавелевой кислоты, *желтая же* окись даетъ съ растворомъ щавелевой кислоты бѣлый осадокъ *щавелевокислой окиси ртути*.

Растворъ  $\text{HgO}$  въ азотной кислотѣ не долженъ давать мутн отъ прибавки хлористаго барія и азотнокислаго серебра (*отсутствіе сѣрнокислыхъ и хлористыхъ соединений*). Примѣсь азотной кислоты узнается слѣдующимъ образомъ: 1 гр. окиси ртути взбалтывается съ 2 к. с. воды, затѣмъ приливаютъ 2 к. с. сѣрной кислоты и поверхъ очень осторожно 1 к. с. раствора желѣзнаго купороса (даже при продолжительномъ стояніи не должно получиться окрашеннаго кольца).

**Употребленіе.** Чистая окись ртути очень часто употребляется въ аналитической химіи. *Почти все металлы превращаются въ окиси при выпариваніи и прокаливаніи ихъ хлористыхъ солей съ окисью ртути.* Извѣстенъ, напримѣръ, способъ *Verzelius'a* для отдѣленія магнія отъ калия и натрія, основанный на томъ, что хлористый магній ( $\text{MgCl}_2$ ) при прокаливаніи съ окисью ртути переходитъ въ окись магнія ( $\text{MgO}$ ), между тѣмъ какъ хлористыя щелочи не измѣняются при этомъ (подроб. см. *Fresenius: Anleit. z. quantit. chem. Analyse*, 6-ое изданіе, т. I, стр. 548). *Окись ртути чрезвычайно ядовита*, а потому при работѣ съ нею слѣдуетъ быть очень осторожнымъ.

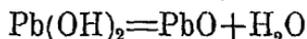
Чистая окись ртути (безъ примѣсей N и S) примѣняется при элементарномъ анализѣ соединений, содержащихъ азотъ и сѣру. Хранить окись ртути слѣдуетъ въ хорошо закрытыхъ стеклянкахъ.

**Продажная окись ртути** обыкновенно оставляетъ при прокаливаніи болѣе или менѣе значительный остатокъ.

## 98. Окись свинца, $\text{PbO}$ , Мол. в. 222,38.

### *Plumbum oxydatum.*

**Приготовленіе.** Получается при накаливаніи на воздухѣ металлическаго, углекислаго или азотнокислаго свинца. При дѣйствіи амміака на растворы свинцовыхъ солей выдѣляется осадокъ гидрата окиси свинца:  $\text{Pb}(\text{HO})_2$ , который при нагреваніи распадается на воду и окись свинца:



Совершенно чистая кристаллическая окись свинца извѣстна въ двухъ модификаціяхъ. *Желтые кристаллы* (ромбической системы) окиси свинца получаютъ при раствореніи гидрата окиси свинца въ 5 ч. расплавленнаго  $\text{KNO}_3$ ; этотъ растворъ, при охлажденіи, выдѣляетъ желтые кристаллы окиси свинца. Такіе же кристаллы получаютъ при взаимодействіи углекислаго свинца съ кипящей щелочью. *Красные кристаллы* (тетрагональной системы) окиси свинца получаютъ при нагре-

ваніи гидрата окиси свинца до  $150^{\circ}$  и также при продолжительномъ кипяченіи растворовъ окиси свинца въ щелочахъ.

Заводскимъ путемъ окись свинца добывается въ очень большихъ количествахъ, поступаетъ она въ продажу въ видѣ *свинцового глета* и въ видѣ *массикота*.

*Свинцовый глетъ* получается при высокой температурѣ и представляетъ сплавленную желтую массу, удѣльнаго вѣса 9,3. Глетъ обыкновенно содержитъ много разныхъ примѣсей (металлическій свинецъ, кремнеземъ, сурикъ, окись мѣди, углекислый свинецъ, углекислый кальцій). *Массикотъ* получается при медленномъ накаливаніи свинца на воздухѣ и также изъ азотнокислаго и углекислаго свинца.

**Свойства.** Окись свинца не растворяется въ водѣ, но растворяема въ нагрѣтыхъ щелочахъ (ѣдкомъ натрѣ и кали), азотной и уксусной кислотахъ. Гидратъ окиси свинца — бѣлаго цвѣта. Этотъ послѣдній растворимъ въ ѣдкомъ кали и натрѣ, но не растворяется въ нашатырномъ спиртѣ. *PbO не растворяется также въ синеродистомъ калии*. Влажная лакмусовая бумага, находясь нѣкоторое время въ прикосновеніи съ PbO синѣетъ. Съ кремневою кислотою PbO образуетъ легкоплавкое кремнеземистое соединеніе.

**Испытаніе.** 2 гр. препарата обливаютъ 5 к. с. воды и затѣмъ понемногу приливаютъ избытокъ уксусной кислоты — *не должно быть выдѣленія пузырьковъ углекислоты*. Полученный такимъ образомъ болѣе или менѣе прозрачный растворъ осаждается сѣрной кислотой и фильтруется; фильтратъ отъ сѣрнокислаго свинца, по прибавленіи избытка амміака, не долженъ принять синей окраски и въ немъ не должны также плавать хлопья глинозема. Щавелевокислый аммоній не долженъ давать мути.

Тотъ же растворъ окиси свинца испытывается *на присутствіе азотной кислоты*: приливаютъ каплю индиговаго раствора и крѣпкой сѣрной кислоты (синяя окраска не должна пропадать). Растворъ окиси свинца въ азотной кислотѣ (1:100) не долженъ измѣняться отъ азотнокислаго серебра и хлористаго барія (*отсутствіе хлористыхъ и азотнокислыхъ солей*). Чистая окись свинца должна вполне растворяться въ азотной кислотѣ. Если же остается бурый осадокъ, растворяющійся въ щавелевой кислотѣ, то это укажетъ на примѣсь перекиси свинца (PbO<sub>2</sub>). Окись свинца не должна содержать *окиси желѣза* (бурый осадокъ, получаемый по прибавленіи ѣдкаго амміака къ раствору PbO въ азотной кислотѣ).

**Употребленіе.** Окись свинца употребляется главнымъ образомъ для полученія свинцовыхъ солей, а также при варкѣ олифы. Изъ окиси свинца могутъ быть приготовлены слѣ-

дуюція свинцовыя соединенія:  $Pb(NO_3)_2$  (раствореніемъ  $PbO$  въ азотной кислотѣ), *основная уксуснокислая соль свинца* (раствореніемъ окиси свинца въ свинцовомъ сахарѣ) и *сурикъ* (нагрѣваніемъ  $PbO$  до  $300^{\circ}$ — $400^{\circ}$  при доступѣ воздуха). Изъ основной уксуснокислой соли свинца дѣйствіемъ углекислоты получается основной гидратъ углекислаго свинца, — соединеніе, извѣстное подъ именемъ *свинцовыхъ бѣлилъ* [ $2PbCO_3 + Pb(HO)_2$ ]. При раствореніи свинцоваго сахара въ соляной кислотѣ получается *хлористый свинецъ* ( $PbCl_2$ ); при раствореніи азотнокислаго свинца въ сѣрной кислотѣ или  $Na_2SO_4$  получается *свинцовый купоросъ* ( $PbSO_4$ ) и т. д.

Окись свинца употребляется въ лабораторіяхъ очень часто для приготовленія свинцоваго пластыря (олоенокислаго свинца)\*), при органическомъ анализѣ для опредѣленія галоидовъ и при разложеніи минераловъ.

*Продажная окись свинца* нерѣдко содержитъ значительную примѣсь углекислаго свинца (10—20%), глинозема и мѣди. Препараты, содержащіе сурикъ, окрашены въ *красный цвѣтъ*.

## 99. Олово, Sn, Ат. в. 118,80.

### Stannum metallicum.

**Приготовленіе.** Продажное олово окисляется азотной кислотой; полученная окись олова промывается соляной кислотой, водой, высушивается и восстанавливается нагрѣваніемъ до бѣлаго каленія съ углемъ. Для отдѣленія металлическаго олова отъ сопровождающихъ его примѣсей (железа и мышьяка) его сплавляютъ при низкой температурѣ (около  $230^{\circ}$ ) и сливаютъ съ нерасплавленной части.

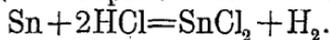
*Г. Бухнеръ* (Chem.-Zeit. 1894 г., стр. 1905) рекомендуетъ слѣдующій способъ полученія очень чистаго, бѣлаго, не содержащаго окиси, порошка олова: 400 гр. хлористаго олова растворяются въ 6 литр. воды, полученный растворъ медленно приливается (при постоянномъ взбалтываніи) къ смѣси изъ 6 литр. воды, 4 литр. ѣдкаго натра (уд. вѣс. 1,33) и 60 гр. чистаго ціанистаго калия; въ смѣсь погружаютъ листы цинка. Выдѣляющееся олово промывается водой и высушивается.

Хорошо образованные кристаллы олова получаютъ, если на крѣпкій растворъ хлористаго олова, подкисленный соляной кислотой, налить осторожно воды такъ, чтобы она образовала отдѣльный слой надъ растворомъ олова и затѣмъ погрузить

\*) см. приготовленіе мыльнаго раствора.

въ жидкость оловянную пластинку. Въ нижней части пластинка будетъ растворяться, на мѣстѣ же раздѣленія слоевъ получатся на пластинкѣ кристаллы олова.

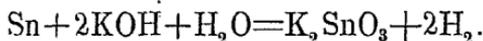
**Свойства.** Олово представляетъ серебристо-бѣлый блестящій металлъ, уд. в. 7,3. Олово мягко и тягуче, легко прокатывается въ тонкіе листы. Оно имѣетъ кристаллическое сложеніе и потому при сгибаніи оловянныхъ прутьевъ слышится особый звукъ, происходящій отъ разрыва кристалловъ. При 200° олово становится хрупкимъ, при 230° оно плавится и застываетъ въ кристаллическую массу. При обыкновенной температурѣ олово почти не измѣняется, какъ въ сухомъ, такъ и во влажномъ воздухѣ; растворы солей и очень слабыя кислоты на олово не дѣйствуютъ. Очень крѣпкая азотная кислота почти не дѣйствуетъ на олово, болѣе слабая (уд. в. 1,4) энергично окисляетъ олово съ выдѣленіемъ окисловъ азота и образованіемъ метаоловянной кислоты; на холоду олово въ слабой азотной кислотѣ растворяется съ образованіемъ азотнокислаго олова. Крѣпкая соляная кислота при нагрѣваніи легко растворяетъ олово съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ хлористаго олова:



Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ олово, причемъ часть кислоты раскисляется:



Хлоръ, бромъ и іодъ непосредственно соединяются съ оловомъ. При кипяченіи съ растворомъ ѣдкаго кали или натра олово растворяется:



**Испытаніе.** Окисляютъ нѣсколько гр. препарата нагрѣваніемъ съ крѣпкой азотной кислотой, жидкость выпариваютъ, остатокъ обрабатываютъ водой и разведенной азотной кислотой и такимъ образомъ получаютъ металлическія примѣси (свинецъ, цинкъ, желѣзо и мѣдь) въ растворѣ, въ которомъ ихъ обычнымъ способомъ и обнаруживаютъ. *Мышьякъ и сурьма выдѣляются* въ видѣ мышьяковистаго и сурьмянистаго водорода при обработкѣ олова соляной кислотой (прибавляютъ нѣсколько капель хлорной платины) и могутъ быть обнаружены въ аппаратѣ *Марша*.

О чистотѣ олова можно судить и по внѣшнему его виду. Чѣмъ оно мягче и чѣмъ ближе его цвѣтъ приближается къ цвѣту серебра, тѣмъ оно чище. Чистое олово при сгибаніи издаетъ рѣзкій, единичный, короткій звукъ; олово же, содержащее примѣсь свинца и пр., издаетъ продолжительный звукъ.

**Употребленіе.** Олово, въ присутствіи соляной кислоты,

очень часто применяется как возстановитель въ аналитической практикѣ и въ синтезахъ органическихъ соединений.

*Въ лабораторной практикѣ употребляются слѣдующіе препараты:*

1. Stannum metallicum purum in bacillis (олово въ палочкахъ).
2. Stannum metallicum purum granulatum (зерненное олово).
3. Stannum metallicum purum praecipitatum (осажденное олово).
4. Stannum metallicum purum pulveratum (порошкообразное олово).
5. Stannum metallicum purum rasparatum (олово въ стружкахъ).

**Продажное олово.** Наибольше чистое олово это Остиндское, оно содержитъ только слѣды примѣсей. Англійское олово содержитъ около  $\frac{1}{10}\%$  примѣсей. Олово съ острова Банка содержитъ по *Фрезениусу* 99,96 — 99,90% олова, техническое олово — 94%.

## 100. Осміевая кислота (четыреокись осмія), $OsO_4$ , Мол. в. 254,84.

### Acidum hyperosmicum.

**Приготовление.** Мелкоистолченный металлическій осмія нагрѣваютъ въ струѣ воздуха или кислорода. При этомъ образуется жидкая четыреокись осмія, которую собираютъ въ охлажденные приемники.

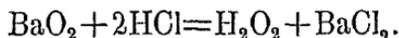
**Свойства.** Четыреокись осмія кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ, блестящихъ иголъ, растворяющихся въ водѣ. Водный растворъ представляетъ безцвѣтную жидкость, бурлящую на воздухѣ и *показывающую нейтральную реакцію*.  $OsO_4$  возгоняется при  $37^\circ$ , кипитъ около  $100^\circ$ . Пары ея имѣютъ уд. в. 8,89 (по отношенію къ воздуху = 1) и *очень ядовиты*. *Обращаться съ осторожностью. Сохранять въ темномъ мѣстѣ, въ желтыхъ стеклянкахъ съ притертыми пробками.*

**Употребленіе.**  $OsO_4$  въ водномъ растворѣ (1%) употребляется въ микроскопической техникѣ для распознаванія капель жирныхъ маселъ, которыя окрашиваетъ въ *темно-бурый* (до чернаго) *цвѣтъ*. Также окрашиваетъ въ темный цвѣтъ эфирно-масляныя капли и бѣлковые кристаллы.

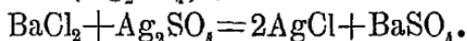
## 101. Перекись водорода, $H_2O_2$ , Мол. в. 33,92.

### Hydrogenium peroxydatum.

**Приготовление.** Перекись водорода получается дѣйствіемъ охлажденной слабой соляной кислоты на перекись барія:



При добываніи перекиси водорода особенно важно, чтобы взятая перекись барія была очень чиста \*) и не содержала примѣсей *окисловъ марганца и желѣза*. Перекись водорода, какъ видно изъ уравненія, получается въ смѣси съ хлористымъ баріемъ, для удаленія котораго растворъ осаждаютъ сѣрно-кислымъ серебромъ ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ):



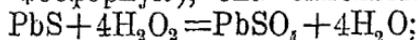
Сѣрнокислое серебро нужно приливать съ большой осторожностью, пока отъ каждой капли его образуются осадки ( $\text{AgCl}$  и  $\text{BaSO}_4$ ). Растворъ сливается съ осадка и нѣсколько сгущается на водяной банѣ; для полного удаленія воды необходимо производить сгущеніе на холоду подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ сѣрною кислотой.

Болѣе употребительный способъ приготовленія перекиси водорода состоитъ въ прибавленіи перекиси барія къ охлажденной слабой сѣрною кислотѣ; перекись барія прибавляется почти до насыщенія, причемъ сразу образуется нерастворимая сѣрнобаріевая соль. Растворъ перекиси водорода сгущается согласно вышесказанному. Въ послѣднее время сгущеніе раствора перекиси водорода совѣтуютъ производить слѣдующимъ образомъ: къ раствору перекиси водорода прибавляютъ соды до явно щелочной реакціи и затѣмъ извлекаютъ эфиромъ, послѣдній отгоняется на водяной банѣ, а подъ конецъ въ эксикаторѣ надъ параффиномъ (*Шилловъ*). Такимъ образомъ получается 50% растворъ перекиси водорода, онъ имѣетъ кислую реакцію и сильно дѣйствуетъ на кожу. Болѣе крѣпкіе растворы могутъ быть получены фракціонированной перегонкой подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

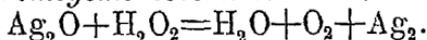
\*) Чистая перекись барія готовится слѣдующимъ образомъ: въ гессенскомъ тиглѣ постепенно нагрѣваютъ до краснаго каленія азотнокислый барій:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{BaO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ ; по охлажденіи тигля окись барія представляетъ твердую массу, темно-сѣраго цвѣта, ее разбиваютъ на мелкіе куски, послѣдніе помѣщаются въ тугоплавкую стеклянную трубку, которую нагрѣваютъ въ печь для сожженія до темно-краснаго каленія; во время нагрѣванія пропускается черезъ трубку воздухъ:  $\text{BaO} + \text{O} = \text{BaO}_2$ ; операція длится около 2—3 часовъ. Затѣмъ готовятъ 1—2%  $\text{HCl}$ , которая сильно охлаждается и въ нее понемногу вносится растертая въ порошокъ перекись барія (температура жидкости должна держаться около 0°). Реакція идетъ согласно слѣдующему уравненію:  $\text{BaO}_2 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{BaCl}_2$ . Къ полученному такимъ образомъ слабо кислому раствору прибавляется баритовая вода до слабо щелочной реакціи (при этомъ осаждаются различныя примѣси), жидкость фильтруютъ и снова приливаютъ баритовую воду, — осаждается перекись барія:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Обыкновенный продажный препаратъ перекиси барія содержитъ различныя примѣси (перекиси барія въ немъ около 85%); спеціальныя препараты для лабораторной практики *Barium peroxdatum hydric. purum* и *anhydric. purum* значительно лучше, но для приготовленія перекиси водорода они должны быть очищены.

**Свойства.**  $H_2O_2$  представляет безцвѣтную, густую жидкость, которая уже при  $20^0$  начинаетъ разлагаться на воду и кислородъ; поэтому ее нужно сохранять въ сосудахъ постоянно охлаждаемыхъ. Цвѣтъ слабѣе растворъ перекиси водорода въ водѣ, тѣмъ онъ постояннѣе. Запахъ паровъ  $H_2O_2$  напоминаетъ азотную кислоту; растворяется въ водѣ и эфирѣ во всѣхъ пропорціяхъ; эфиръ извлекаетъ перекись водорода изъ его водныхъ растворовъ (извлечение никогда не бываетъ полнымъ). Перекись водорода обезцвѣчиваетъ лакмусовые и куркумовые растворы и многія другія органическія красящія вещества. Перекись водорода сильный окислитель, онъ окисляетъ почти всѣ металлы (не поддаются окисленію только благородные металлы) и нѣкоторые металлоиды (селенъ, мышьякъ), превращаетъ низшія степени окисленія въ высшія (соли закиси желѣза въ соли окиси, мышьяковистую кислоту въ мышьяковую, фосфористую въ фосфорную); она окисляетъ  $PbS$  въ  $PbSO_4$ :



отнимаетъ водородъ отъ сѣроводорода и іодистоводородной кислоты, причемъ выдѣляется сѣра и іодъ, но въ нѣкоторыхъ случаяхъ она *дѣйствуетъ восстанавливающимъ образомъ*:

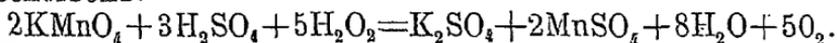


**Испытаніе.** Чистая перекись водорода должна быть совершенно безцвѣтна и при испареніи въ платиновой чашечкѣ не должна давать ни малѣйшаго остатка.

10 к. с. раствора перекиси водорода разбавляютъ 50 к. с. воды, прибавляютъ немного соляной кислоты, нагрѣваютъ до кипѣнія и приливаютъ раствора хлористаго барія; даже при продолжительномъ стояніи не должно быть мутн (*отсутствіе сѣрной кислоты*). Разбавленный растворъ перекиси водорода, по прибавленіи амміака и углекислаго аммонія, не долженъ мутиться (*отсутствіе глинозема и пр.*). Магнезiальная смѣсь съ избыткомъ амміака не должна давать осадка (*отсутствіе фосфорной кислоты*). Къ 5 к. с. раствора перекиси водорода приливаютъ амміака и нѣсколько к. с. раствора фосфорнокислаго натрія, жидкость не должна мутиться (*отсутствіе магнезіи*). 10 к. с. раствора перекиси водорода должны требовать для нейтрализаціи только нѣсколько к. с.  $\frac{1}{10}$ -нормального раствора щелочи (*свободныя кислоты, которыя всегда имѣются въ продажной перекиси водорода*).

**Количественное опредѣленіе содержанія перекиси водорода въ препаратѣ** производится титрованіемъ хамелеономъ: къ 5 к. с. препарата, разбавленнымъ 50 к. с. воды, прибавляютъ 10 к. с. слабой сѣрной кислоты (1:4) и титруютъ растворомъ хамелеона (3,2 гр. Kalium hypermanganic. puriss. въ литрѣ) до появленія

неисчезающаго краснаго окрашиванія; 1 ч.  $\text{KMnO}_4$  соотвѣтствуетъ 0,538 ч.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; можно, конечно, пользоваться растворомъ хамелеона, титръ котораго установленъ по щавелевой кислотѣ. Эта реакція въ точности выражается слѣдующимъ равенствомъ:



**Употребленіе.** Перекись водорода служитъ очень чувствительнымъ реактивомъ на хромовую кислоту. Если къ раствору двуххромовокалиевой соли ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) прибавить нѣсколько капель ээира и немного перекиси водорода, то жидкость синѣетъ. Перекись водорода, дѣйствуя на хромовую кислоту, превращаетъ ее, какъ полагаютъ, въ соединеніе  $\text{HCrO}_4$ , извѣстное подъ именемъ надхромовой кислоты, имѣющее темносиній цвѣтъ и растворяющееся въ ээирѣ съ красивымъ синимъ цвѣтомъ, причемъ синій ээирный слой, будучи легче воды, всплываетъ наверхъ. Избытокъ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  вредитъ реакціи (*Меншуткинъ*).

Перекись водорода предложена, какъ реактивъ для очень многихъ соединеній. *Classen* и *Bauer* примѣняютъ ее для опредѣленія сѣры \*) (въ сѣрнистомъ углеродѣ, сѣрнистыхъ металлахъ и др.), также для опредѣленія іодистоводородной и хлористоводородной кислотъ. *Wilfarth*—для опредѣленія азотной кислоты \*\*). *Hanowski*—для опредѣленія металловъ группы желѣза \*\*\*).

**Продажная перекись водорода.** Хорошій препаратъ: Hydrog. peroxud. puriss.; можно получить его подкисленнымъ сѣрной кислотой (и тогда онъ не содержитъ соляной) или соляной (и тогда онъ не содержитъ сѣрной). Обыкновеннаго препарата—Hydrogenium peroxudatum—не слѣдуетъ употреблять для аналитическихъ цѣлей; содержитъ онъ примѣси слѣдующихъ соединеній: сѣрной, соляной, азотной, фосфорной, кремнефтористоводородной и фтористоводородной кислотъ, мышьяка, барія, кальція и алюминія.

## 102. Перекись марганца, $\text{MnO}_2$ , Мол. в. 86,72.

### Manganum peroxdatum.

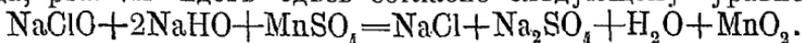
**Приготовленіе.** Перекись марганца можетъ быть получена изъ солей закиси марганца дѣйствіемъ окислительныхъ веществъ. Такъ, напримѣръ, при пропусканіи хлора въ воду, въ

\*) Ber. d. d. chem. Ges. 16, стр. 1061 и Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887 г., стр. 289.

\*\*) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888 г., стр. 411.

\*\*) Chem.-Zeit. 1889 г., стр. 99.

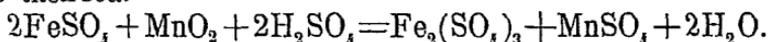
которой взболтанъ гидратъ закиси марганца, образуется водная перекись марганца\*). Если къ раствору марганцовой соли прибавить щелочной растворъ хлорноватистонатріевой соли ( $\text{NaClO}$ ), то также получается черный осадокъ перекиси марганца; реакція идетъ здѣсь согласно слѣдующему уравненію:



При дѣйствіи іодистаго калия или муравьиной кислоты на хамелеонъ (при нагрѣваніи) также выдѣляется перекись марганца въ видѣ чернубураго осадка (см. выше свойства іодистаго калия и муравьиной кислоты).

Въ лабораторіяхъ употребляютъ обыкновенно продажную перекись марганца, представляющую собою минераль, извѣстный подъ именемъ *пирролюзита* или *браунштейна*.

**Свойства.** Перекись марганца не растворяется въ водѣ и крѣпкой азотной кислотѣ, но растворима въ крѣпкой сѣрной и соляной кислотахъ. При прокаливаніи перекись марганца разлагается, выдѣляя кислородъ. Щавелевая кислота и многія другія легкоокисляемыя вещества, въ присутствіи сѣрной кислоты, отнимаютъ отъ  $\text{MnO}_2$  кислородъ. Желѣзный купоросъ, въ присутствіи сѣрной кислоты, окисляется въ сѣрнокислую окись желѣза:



**Испытаніе** обыкновенно сводится къ количественному опредѣленію содержанія  $\text{MnO}_2$  въ препаратѣ; мы опишемъ наиболѣе цѣлесообразный методъ *Лунге*. Берутъ навѣску въ 1,0875 гр. мелкоистолченного и высушеннаго при  $100^\circ$  (сушить надо часа два, три) перекиси марганца, помѣщаютъ ее въ коническую колбу, снабженную бунзеновскимъ каучуковымъ вентиляемъ, приливаютъ въ три приѣма 75 к. с. раствора желѣзнаго купороса (100 гр. чистаго желѣзнаго купороса, 100 к. с. концентрированной сѣрной кислоты, одинъ литръ воды); титръ этого раствора долженъ быть установленъ по отношенію къ  $\frac{1}{2}$ -нормальному раствору хамелеона (15,820 гр. химически чистаго хамелеона въ литрѣ). Вентиль запираютъ и колбу нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока перекись марганца не потеряетъ своего темнаго цвѣта; по охлажденіи растворъ разбавляется 200 к. с. воды и титруется хамелеономъ. Число к. с. хамелеона, израсходованныхъ при титрованіи, вычитается изъ числа к. с. хамелеона, соотвѣтствующихъ 75 к. с. желѣзнаго купороса. Каждый к. с. остатка соотвѣтствуетъ 0,02175 гр. или 2%  $\text{MnO}_2$ .

\*) При нагрѣваніи  $\text{MnCO}_3$  съ бертолетовою солью выдѣляется  $\text{MnO}_2$ :  $\text{MnCO}_3 + \text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{MnO}_2$ ; при прокаливаніи  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  она разлагается на  $\text{MnO}_2$  и  $2\text{NO}_2$ .

Въ техникѣ, кромѣ опредѣленія содержанія  $MnO_2$  въ препаратѣ, опредѣляется количество угольной кислоты, влажность и количество соляной кислоты, потребной для разложенія перекиси марганца (подроб. см. *Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*).

**Употребленіе.** Перекись марганца служитъ въ лабораторіяхъ для приготовленія кислорода (см. кислородъ) и хлора (см. хлоръ). Кромѣ того она употребляется также для полученія изъ нея разныхъ марганцовыхъ солей:  $MnSO_4$ ,  $MnCl_2$  и т. д.

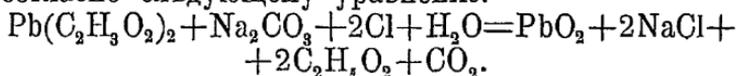
**Продажная перекись марганца.** Бываетъ чрезвычайно различного достоинства; нѣкоторые сорта содержатъ около 30%  $MnO_2$ .

### 103. Перекись свинца, $PbO_2$ , Мол. в. 238,31.

#### *Plumbum peroxydatum.*

**Приготовленіе.** Перекись свинца получается въ чистомъ видѣ при нагрѣваніи сурика въ слабой азотной кислотѣ. Полученный растворъ сливается, а остатокъ промывается сначала слабой азотной кислотой, а затѣмъ дистиллированную водою и высушивается.  $PbO_2$  получается также дѣйствіемъ струи хлора на гидратъ окиси свинца, разболтанный въ водѣ.

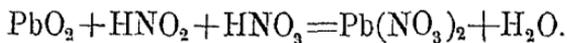
Очень удобно готовить перекись свинца изъ свинцоваго сахара,  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ; къ раствору 100 гр.  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ , приливаютъ крѣпкій растворъ 300 гр. соды, въ смѣсь пропускаютъ струю хлора (стеклянная трубка, проводящая хлоръ, должна доходить до дна колбы); хлоръ нужно пропускать до тѣхъ поръ, пока вся масса не приметъ *коричневаго цвѣта*. Реакція идетъ согласно слѣдующему уравненію:



Послѣ пропусканія хлора нагрѣваютъ колбу около  $1\frac{1}{2}$  часа на водяной банѣ, сливаютъ все содержимое въ стаканъ, даютъ отстояться и декантируютъ; осадокъ нагрѣвается нѣкоторое время съ азотной кислотой для окончательнаго растворенія углекислаго свинца, промывается нѣсколько разъ въ стаканѣ горячей водою, переносится на фильтръ и вновь промывается водою до тѣхъ поръ, пока *фильтратъ не перестанетъ давать кислой реакціи*.

**Свойства и употребленіе.** Перекись свинца представляетъ темно-бурый аморфный порошокъ. *При нагрѣваніи она распадается на кислородъ и окись свинца*. Она обладаетъ способностью окислять другія тѣла и легко поглощать  $SO_2$ , образуя соединеніе  $PbSO_4$ . Перекись свинца нерастворима въ водѣ

и кислотахъ, легко растворяется въ щавелевой кислотѣ. Въ азотной кислотѣ растворима при прибавленіи азотистокислой соли:



При нагреваніи съ крѣпкой сѣрной кислотой выдѣляется кислородъ, а съ соляной кислотой развивается хлоръ. Въ смѣси съ сѣрою перекись свинца при растираніи даетъ вспышку. Если нагревъ марганцовый растворъ, къ которому прибавлено немного азотной кислоты, съ перекисью свинца, то жидкость окрашивается въ яркій фіолетовый цвѣтъ, вслѣдствіе образованія марганцовой кислоты. Присутствіе хлористыхъ солей нарушаетъ эту реакцію, потому что соляная кислота раскисляетъ марганцовую. Сѣроводородъ до того энергично дѣйствуетъ на перекись свинца, что послѣдняя во влажномъ состояніи накаливается.

**Испытаніе.** Кипятятъ 5 гр. перекиси свинца со слабымъ растворомъ азотной кислоты, фильтруютъ; часть фильтрата пробуется азотнокислымъ серебромъ (на хлоръ), другая часть выпаривается (не должно быть остатка: *свинцаъ, известь* и др.)

Кипятятъ нѣсколько часовъ 5 гр. перекиси свинца съ крѣпкимъ растворомъ двууглекислаго натрія, фильтруютъ, фильтратъ насыщаютъ соляной кислотой и пробуютъ хлористымъ баріемъ (*на сѣрную кислоту*).

Нагреваютъ нѣкоторое количество перекиси свинца съ крѣпкой сѣрной кислотой до полного разложенія, охлажденную массу обрабатываютъ водой и новымъ количествомъ перекиси свинца; при вторичномъ нагреваніи не долженъ получиться красный растворъ ( $\text{HMnO}_4$ ).

**Употребленіе.** Въ качественномъ анализѣ перекись свинца применяется для опредѣленія марганца, въ органическомъ анализѣ при сжиганіи сѣру содержащихъ веществъ. Нѣкоторые алкалоиды даютъ съ  $\text{PbO}_2$  цвѣтныя реакціи\*); предложено пользоваться  $\text{PbO}_2$  для отдѣленія никкеля отъ кобальта\*\*).

**Продажная перекись свинца.** Кромѣ чистаго препарата, приготовленнаго для лабораторной практики, въ продажѣ имѣется неочищенная перекись свинца, которая употребляется на заводахъ для приготовленія легковоспламеняющихся веществъ и содержитъ она обыкновенно больше азотнокислаго свинца.

\*) Chem.-Zeit. 1889, стр. 95.

\*\*\*) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1891 г., стр. 230.

104. Пикриновая кислота,  $C_6H_2(NO_3)_3OH$ , Мол. в. 228,57.*Acidum picronitricum.*

**Приготовление.** Пикриновая кислота (тринитрофеноль) получается при дѣйстви азотной кислоты на многія вещества, содержащія азотъ, какъ, напримѣръ, шелкъ, шерсть, индиго, кожу, волосъ и т. д.

Въ лабораторіяхъ пикриновая кислота можетъ быть приготовлена осторожнымъ приливаніемъ карболовой кислоты въ нагрѣтую азотную кислоту, уд. в. 1,3. На 6 ч. азотной кислоты требуется 100 вѣсовыхъ частей карболовой кислоты (*Мустраттъ*). Работа ведется подъ сильною тягою въ большой фарфоровой чашкѣ; карболовая кислота приливается *самыми малыми порціями по стѣнкамъ чашики*, потому что реакція идетъ очень бурно. Когда вся карболовая кислота будетъ прибавлена къ азотной, выпариваютъ полученный растворъ и затѣмъ подвергаютъ его кристаллизаціи. Кристаллы отдѣляются отъ пригорѣлыхъ кусковъ, растворяются въ водѣ и растворъ вторично кристаллизуется.

Для полученія очень чистой пикриновой кислоты, продажный препаратъ превращается въ *пикратъ натрія*, для чего пикриновая кислота растворяется въ нагрѣтомъ растворѣ  $Na_2CO_3$  (соду нужно брать меньше, чѣмъ требуется для образованія средней соли), кислую жидкость профильтровываютъ и затѣмъ уже насыщаютъ растворомъ  $Na_2CO_3$ ; черезъ нѣкоторое время, при охлажденіи, выпадаютъ кристаллы натровой соли; они отжимаются, промываются холодной водою и перекристаллизовываются изъ кипящей воды. Изъ воднаго раствора сѣрная кислота легко выдѣляетъ уже совершенно чистую пикриновую кислоту.

**Свойства.** Пикриновая кислота кристаллизуется въ видѣ блестящихъ свѣтло-желтыхъ чешуекъ, не имѣющихъ запаха и отличающихся горькимъ вкусомъ. Кристаллы тринитрофенола плавятся при  $122,5\text{ }^{\circ}C$ . При дальнѣйшемъ нагрѣваніи они взрываютъ.

Пикриновая кислота плохо растворяется въ холодной водѣ, хорошо въ кипящей водѣ, спиртѣ, эфирѣ и бензолѣ, хлороформѣ, амиловомъ спиртѣ и петролейномъ эфирѣ.

*Растворы пикриновой кислоты въ слабыхъ кислотахъ, хлороформѣ и сѣрнистомъ углеродѣ безцвѣтны.* При выпариваніи раствора пикриновой кислоты въ хлороформѣ до-суха получается безцвѣтный остатокъ, который отъ капли воды окрашивается въ темно-желтый цвѣтъ. Если прибавить къ водному

раствору пикриновой кислоты средняго *уксуснокислаго свинца* или раствора *мѣднаго купороса*, то осадка сначала не образуется, но если прилить туда немного амміака, то сейчасъ появляется отъ уксуснокислаго свинца — *красновато-желтый осадокъ*, а отъ мѣднаго купороса — *зеленоватый осадокъ*.

Если смѣшать не очень слабый растворъ пикриновой кислоты съ воднымъ растворомъ *метиловой зелени*  $[C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3]$ , то образуется *зеленый осадокъ*, растворяющійся въ большомъ количествѣ воды, причемъ получается *синевато-зеленая жидкость*; въ уксусной и другихъ кислотахъ осадокъ этотъ также растворимъ. Съ *алкалоидами* пикриновая кислота также даетъ осадки; отъ *бруцина*, на примѣръ, получается *желтый осадокъ*. При кипяченіи раствора пикриновой кислоты съ *хамелеономъ* восстанавливается значительная часть послѣдняго: прозрачная жидкость теряетъ свой красивый красный цвѣтъ, принимаетъ *бурую окраску* и въ заключеніе выдѣляется *черно-бурый осадокъ*. Если къ водному раствору пикриновой кислоты прибавить *хлористаго олова*, то выдѣляется *желто-бурый осадокъ*; отъ прибавленія туда же немного амміака или раствора закиси олова въ ѣдкомъ кали \*) жидкость краснѣетъ, причемъ образуется *пикраминная кислота*.

Подобнымъ же образомъ дѣйствуетъ сѣрнистый водородъ на спиртовый растворъ пикриновой кислоты. *Отъ сѣрнистаго аммонія пикриновая кислота быстро краснѣетъ*. При дѣйствіи *цинка и слабой сѣрной кислоты на пикриновую кислоту* образуется *желтовато-красная мутная жидкость*. Если прибавить къ этой послѣдней значительное количество спирта, оставить ее на нѣкоторое время въ покоѣ и потомъ процѣдить, то жидкость зеленѣетъ, принимаетъ затѣмъ *синевато-фіолетовый цвѣтъ* и въ заключеніе становится *красновато-фіолетовой*. Если нагрѣть самое малое количество пикриновой кислоты (меньше 1 мг.) съ *соляною кислотою* и *хлористымъ оловомъ*, дать охладиться, прибавить самую малость *бертоллетовой соли* и полученную такимъ образомъ смѣсь слабо нагрѣть, то жидкость окрасится въ *желтовато-зеленый* и, наконецъ, въ *красивый синий цвѣтъ*; самый малый избытокъ бертоллетовой соли разрушаетъ окраску. Въ присутствіи органическихъ веществъ реакція эта не ясна. При нагрѣваніи воднаго раствора пикриновой кислоты съ *ціанистымъ калиемъ* получается *кровоянокрасная окраска*. Эта реакція считается самую чувствительною, надежною и характерною. При прибавленіи рода-

\*) Получается этотъ растворъ слѣдующимъ образомъ: къ  $SuCl_2$  прибавляютъ столько ѣдкаго кали, чтобы образовался осадокъ, затѣмъ растворяютъ этотъ послѣдній въ избыткѣ реактива.

нистаго калія къ водному не вполне насыщенному раствору пикриновой кислоты при нагреваніи образуется большое количество игольчатыхъ кристалловъ; если отдѣлить эти послѣдніе отъ жидкости и высушить ихъ, то отъ прикосновенія раскаленного тѣла они сильно взрываютъ. *Шелкъ, шерсть и вообще вся ткани, содержащія азотъ, окрашиваются пикриновой кислотой въ желтый цвѣтъ.* Спиртъ, соляная кислота, слабыя щелочи (водный амміакъ) растворяютъ часть или всю краску, фиксировавшую на ткани. Животный уголь, прибавленный въ небольшомъ количествѣ къ пикриновой кислотѣ, не обезцвѣчиваетъ эту послѣднюю. Большія же количества угля извлекаютъ всю пикриновую кислоту изъ ея растворовъ (*Christel*).

Если къ раствору пикриновой кислоты, къ которому прибавленъ въ избыткѣ растворъ щелочи, прибавить растворъ винограднаго сахара или ціанистаго калія, или сѣрнистаго калія и смѣсь нагрѣть до кипѣнія, то жидкость окрашивается въ *кровояно-красный цвѣтъ*. При нагреваніи пикриновой кислоты съ  $H_2SO_4$  и  $MnO_2$  выдѣляются пары азотистой кислоты (*Hager*).

**Испытаніе.** Въ пикриновой кислотѣ могутъ быть слѣдующія примѣси:

1) *Смолообразныя вещества:* 1 ч. пикриновой кислоты растворяютъ въ 60 ч. кипящей воды, къ раствору прибавляютъ немного сѣрной кислоты и фильтруютъ; на фильтрѣ должна остаться смола.

2) *Щавелевая кислота* легко обнаруживается при приливаніи амміака и хлористаго кальція; кристаллы щавелевой кислоты легко различаются по внѣшнему виду отъ кристалловъ пикриновой кислоты, такъ что въ микроскопѣ можно всегда обнаружить эту примѣсь (щавелевая кислота кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ призмъ, а пикриновая кислота въ видѣ свѣтло-желтыхъ чешуекъ).

3) *Селитра, глауберова и поваренная соли.* Эти примѣси при извлеченіи пикриновой кислоты спиртомъ остаются и легко могутъ быть обнаружены соответствующими реакціями.

4) *Сахаръ.* Нѣсколько граммовъ пикриновой кислоты нейтрализуются поташемъ (не слѣдуетъ брать избытка), фильтруются, фильтратъ осторожно испаряется до-суха на водяной банѣ и нѣсколько разъ извлекается крѣпкимъ спиртомъ. Алкогольный фильтратъ испаряется и остатокъ испытывается на сахаръ.

**Употребленіе.** Пикриновая кислота очень часто употребляется въ лабораторіяхъ сахарныхъ заводовъ для открытія присутствія инвертированнаго сахара въ разныхъ сахарныхъ сокахъ и сиропахъ. Производится это обыкновенно слѣдующимъ образомъ: испытываемая жидкость смѣшивается съ небольшимъ количествомъ

ѣдкаго натра, нагрѣвается немного и затѣмъ туда же прибавляютъ нѣсколько капель пикриновой кислоты и кипятятъ жидкость; если при этомъ образуется *кровоно-красное окрашиваніе*, то это указываетъ на присутствіе инвертированного сахара.

*Hager* предложилъ употреблять пикриновую кислоту, какъ реактивъ на алкалоиды, съ которыми она образуетъ *желтые осадки*, которые мало-по-малу дѣлаются кристаллическими. *Растворъ пикриновой кислоты приготавливается раствореніемъ 1 ч. этой кислоты въ 100 ч. воды.*

**Продажная пикриновая кислота** часто содержитъ примѣси минеральныхъ веществъ; см. испытаніе.

## 105. Пирогалловая кислота, $C_6H_6O_3$ , Мол. в. 125,70.

### Acidum pyrogallicum.

**Приготовленіе.** Пирогалловая кислота или *пирогаллолъ* образуется при накаливаніи до  $210-220^{\circ}$  смѣси изъ 1 ч. галловой кислоты ( $C_7H_6O_5 + H_2O$ ) съ 2 ч. порошка пемзы въ струѣ угольной кислоты.

**Свойства.** Пирогаллолъ образуетъ бѣлыя, блестящія иглы или чешуйки, легко растворимыя въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Водный растворъ пирогалловой кислоты не показываетъ кислой реакціи, но имѣетъ очень горькій вкусъ и чернѣетъ на воздухѣ, особенно въ такомъ, который содержитъ аммиакъ. *При кипяченіи съ крепкимъ растворомъ ѣдкаго кали, онъ распадается на уксусную, щавелевую и угольную кислоты.* Щелочной растворъ пирогалловой кислоты поглощаетъ кислородъ воздуха, причемъ чернѣетъ. *Растворы солей закиси желѣза окрашиваютъ растворъ пирогаллола въ темно-голубой, а соли окиси—въ красный цвѣтъ.* Уксуснокислый свинецъ производитъ осадокъ, растворимый въ разведенной уксусной кислотѣ, мало растворимый въ водѣ и совсѣмъ нерастворимый въ алкогольѣ (*Hager*). *Пирогалловая кислота возстановляетъ благородные металлы изъ ихъ растворовъ.* Известковая вода, приливаемая по каплямъ въ растворъ пирогалловой кислоты, образуетъ сначала фіолетовое, затѣмъ пурпурово-красное окрашиваніе, которое въ заключеніе переходитъ въ темно-бурое.

**Испытаніе.** Растворъ пирогалловой кислоты въ водѣ (1:2) долженъ быть прозрачнымъ, безцвѣтнымъ и не дѣйствовать на лакмусъ.

Эфиръ и алкоголь даютъ такіе же растворы. Температура плавленія должна быть  $131^{\circ}$ , при нагрѣваніи пикриновая кислота должна улетучиваться безъ остатка.

**Употребленіе.** Пирогалловая кислота, какъ мы уже говорили, поглощаетъ въ щелочномъ растворѣ кислородъ, и потому имѣеть большое примѣненіе въ газовомъ анализѣ. По *Вилклеру* поглощающій растворъ нужно готовить раствореніемъ 50 гр. пирогалловой кислоты въ одномъ литрѣ ѣдкаго кали уд. в. 1,20.

*Curtmann* \*) предлагаетъ употреблять пирогалловую кислоту для открытія присутствія самыхъ малыхъ количествъ азотной кислоты. Послѣдняя, будучи смѣшана съ пирогаллоломъ, даетъ темно-бурую массу. Чувствительность реакціи больше, чѣмъ при употребленіи дифениламина. Особенно пригоденъ этотъ способъ для опредѣленія азотной кислоты въ водѣ, такъ какъ, по увѣренію автора, помощью пирогалловой кислоты можно открыть 0,1 мг.  $\text{HNO}_3$  въ 1 литрѣ воды. Опытъ ведется слѣдующимъ образомъ: испытуемая вода смѣшивается въ пробиркѣ съ небольшимъ количествомъ пирогалловой кислоты и затѣмъ туда же прибавляютъ 10—12 капель сѣрной кислоты; при этомъ образуются два слоя. Если въ изслѣдуемой водѣ содержится азотная кислота, то въ мѣстѣ соприкосновенія обѣихъ жидкостей образуется *бурое кольцо*. Въ случаѣ присутствія незначительныхъ количествъ азотной кислоты образуется *желтое кольцо*.

Пирогалловая кислота вмѣстѣ съ  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  употребляется также для открытія минимальныхъ количествъ мѣди (реактивъ *Aliment's*).

**Продажная пирогалловая кислота** представляетъ очень чистый препаратъ.

## 106. Поташъ (углекислый калий), $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Мол. в. 137,91.

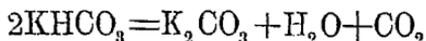
### *Kalium carbonicum.*

**Приготовленіе.** Поташъ или углекислый калий добывается въ большомъ количествѣ въ Россіи и Америкѣ изъ древесной золы, которая содержитъ его около 20%. Но получаемая такимъ образомъ соль очень нечиста. Ее очищаютъ вторичнымъ раствореніемъ въ небольшомъ количествѣ воды, причемъ растворяется только одинъ поташъ, а подмѣси остаются.

Полученный прозрачный растворъ выпаривается до-суха, прокаливается и остатокъ носитъ названіе *литрованного поташа*. Химически-чистый углекислый калий можетъ быть полученъ въ лабораторіи прокаливаніемъ въ платиновомъ тиглѣ виннаго камня (кислаго виннокаменнокислаго калия), выщела-

\*) *Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie* 1886, стр. 225.

чиваніемъ остатка водою и выпариваніемъ прозрачнаго щелока. Для дальнѣйшаго очищенія приготовленной вышеописаннымъ образомъ углекалиевой соли ее растворяютъ въ водѣ и въ растворъ пропускаютъ струю углекислаго газа. При этомъ образуется кислый углекислый калий ( $\text{KHCO}_3$ ), который менѣе растворимъ чѣмъ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , а потому прямо выдѣляется изъ охлажденнаго раствора. При прокаливаніи кислой соли остается чистый поташъ:



**Свойства.** Углекалиевая соль представляетъ собою *блѣднѣйшій кристаллическій порошокъ*, легко растворимый въ водѣ, но нерастворяющийся въ спирту.

100 гр. воды растворяютъ при  $0^\circ$ —83 гр. поташа, при  $135^\circ$ —205 гр. При охлажденіи насыщеннаго горячаго раствора выпадаютъ блестящіе, моноклинической системы, кристаллы состава  $2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Уд. в. поташа 2,3; плавится онъ приблизительно при  $1045^\circ$ .

*Растворы его имѣютъ ѣдкій вкусъ и сильно щелочную реакцію.* На воздухѣ онъ поглощаетъ влагу и расплывается. Сохраняется въ хорошо закупоренныхъ стеклянкахъ.

**Испытаніе.** Углекислый калий, растворенный въ слабой химически-чистой азотной кислотѣ, не долженъ давать мути отъ растворовъ азотнокислаго серебра (*отсутствіе хлористыхъ солей*) и хлористаго барія (*отсутствіе сѣрниокислыхъ солей*). Растворъ поташа въ соляной кислотѣ, насыщенный амміакомъ до щелочной реакціи, не долженъ давать осадка отъ щавелевокислаго аммонія (*отсутствіе извести*) и не давать синяго окрашиванія отъ прибавки желтой или красной кровяной соли (*отсутствіе желѣза*). При продолжительномъ плавленіи въ стеклянной трубкѣ съ синеродистымъ калиемъ въ струѣ углекислаго газа, поташъ не долженъ давать ни малѣйшаго налета (*мышьякъ*). При нагрѣваніи раствора поташа съ молибденовокислымъ аммоніемъ и азотной кислотой не должно получиться желтаго осадка (*фосфорная кислота*). Водный растворъ углекислаго калия не долженъ давать осадка отъ амміака (*алюминій*). При приливаніи къ водному раствору углекислаго калия желѣзнаго купороса и хлорнаго желѣза и насыщеніи соляной кислотой не должно образоваться синяго окрашиванія (*ціанъ*). При нагрѣваніи углекислаго калия съ разведенной соляной кислотой въ пробиркѣ, бумажка, пропитанная уксуснокислымъ свинцомъ, находящаяся надъ пробиркой, не должна потемнѣть. Углекислый калий, внесенный на платиновой проволокѣ въ пламя бунзеновской горѣлки, не долженъ давать желтаго окрашиванія (*натрій*). Относительно опредѣленія ѣдкаго

натра и кали въ углекисломъ натріѣ см. Rep. d. Chem.-Ztg. 1889 г. стр. 26; см. также ѣдкое кали. Судить о количествѣ  $K_2CO_3$  въ водныхъ растворахъ по удѣльному вѣсу можно при помощи прилагаемой таблицы.

Удѣльный вѣсъ раствора *поташа* при 15° (Лунге).

Уд. вѣсъ.	Бомѣ.	Туалдель.	Проп. $K_2CO_3$ .	1 к.м. со- держ. калгр. $K_2CO_3$ .	Уд. вѣсъ.	Бомѣ.	Туалдель.	Проп. $K_2CO_3$ .	1 к.м. со- держ. калгр. $K_2CO_3$ .
1.007	1	1.4	0.7	7	1.231	27	46.2	23.5	289
1.014	2	2.8	1.5	15	1.241	28	48.2	24.5	304
1.022	3	4.4	2.3	23	1.252	29	50.4	25.5	319
1.029	4	5.6	3.1	32	1.263	30	52.6	26.6	336
1.037	5	7.4	4.0	41	1.274	31	54.8	27.5	350
1.045	6	9.0	4.9	51	1.285	32	57.0	28.5	366
1.052	7	10.4	5.7	60	1.297	33	59.4	29.6	384
1.060	8	12.0	6.5	69	1.308	34	61.6	30.7	402
1.067	9	13.4	7.3	78	1.320	35	64.0	31.6	417
1.075	10	15.0	8.1	87	1.332	36	66.4	32.7	436
1.083	11	16.6	9.0	97	1.345	37	69.0	33.8	455
1.091	12	19.2	9.8	107	1.357	38	71.4	34.8	472
1.100	13	20.0	10.7	118	1.370	39	74.0	35.9	492
1.108	14	21.6	11.6	129	1.383	40	76.6	37.0	512
1.116	15	23.2	12.4	138	1.397	41	79.4	38.2	534
1.125	16	25.0	13.3	150	1.410	42	82.0	39.3	554
1.134	17	26.8	14.2	161	1.424	43	84.8	40.5	577
1.142	18	28.4	15.0	171	1.438	44	87.6	41.7	600
1.152	19	30.4	16.0	184	1.453	45	90.6	42.8	622
1.162	20	32.4	17.0	198	1.468	46	93.6	44.0	646
1.172	21	34.4	18.0	211	1.483	47	96.6	45.2	670
1.180	22	36.0	18.8	222	1.498	48	99.6	46.5	697
1.190	23	38.0	19.7	234	1.514	49	102.8	47.7	722
1.200	24	40.0	20.7	248	1.530	50	106.0	48.9	748
1.210	25	42.0	21.6	261	1.546	51	109.2	50.1	775
1.220	26	44.0	22.5	275	1.563	52	112.6	51.3	802

**Употребленіе.** Углекислый калий употребляется въ лабораторіяхъ для приготовления большинства калиевыхъ солей:  $KCl$ —дѣйствіемъ  $HCl$ ,  $K_2SO_4$ —дѣйствіемъ  $H_2SO_4$ ,  $KNO_3$ —дѣйствіемъ  $HNO_3$  и т. п. Далѣе  $K_2CO_3$  служитъ для приготовления *смѣси углекислаго калия и сѣрнокислаго калия* (употребляемой для раздѣленія сѣрнокислыхъ солей металловъ II-й группы) и смѣси углекислаго натрія+углекислаго калия. Наконецъ поташъ употребляется какъ щелочь для нейтрализованія кислыхъ растворовъ и кромѣ того онъ примѣняется почти при всѣхъ тѣхъ случаяхъ, при которыхъ употребляется сода (см. дальшее употребленіе соды).

**Продажный углекислый калий.** Въ продажѣ существуетъ много различныхъ сортовъ поташа. Неочищенный (сырой) техни-

ческий поташъ содержитъ отъ 50—98%  $K_2CO_3$ . Онъ, обыкновенно, синеватаго иногда краснаго цвѣта (отъ примѣсей марганца и желѣза), содержитъ влагу и болѣе или менѣе значительныя количества хлористаго калия, сѣрноокислаго калия, соды, ціанистаго и сѣрнистаго калия; лучшіе его сорта содержатъ около 2% соды. Очищенный техническій поташъ содержитъ 90—98%  $K_2CO_3$ . *Kalium carbonicum purissimum* совершенно не содержитъ сѣрноокислыхъ соединений и силикатовъ, но и въ немъ встрѣчаются слѣды хлористаго и двууглекислаго калия.

### 107. Растворъ іода съ іодистымъ калиемъ.

**Приготовленіе.** Реактивъ этотъ получается раствореніемъ 12,7 гр. чистаго іода и 18 гр. такого же іодистаго калия въ 1 л. дистиллированной воды.

**Употребленіе.** Растворъ іода въ іодистомъ калиѣ употребляется для количественнаго опредѣленія *сѣроводорода* (подробности см. *Щербановъ*: Качеств. и количеств. анализъ водъ, стр. 335) и какъ реактивъ на *алкалоиды*. Такъ, напримѣръ, растворъ іода въ іодистомъ калиѣ, прибавленный къ подкисленному сѣрною кислотою раствору *никотина* образуетъ *красно-бурый* осадокъ; въ слабомъ кислотомъ растворѣ *конина* означенный реактивъ даетъ муть *бураго цвѣта*; такая же муть получается при дѣйствіи его на слабый кислый растворъ *морфия* и т. д. (подробности см. *Ю. Траппъ*: Наставленіе для судебно-химическаго изслѣдованія ядовъ).

Водный растворъ іода въ іодистомъ калиѣ (1 гранъ J., 3 грана KJ на 1 унцъ дистиллированной воды) употребляется въ микроскопической технику, какъ реактивъ на крахмаль. Отъ прибавленія капли реактива къ разрыву ткани *крахмальныя зерна синѣютъ, бѣлковыя вещества желтѣютъ*. Тотъ же растворъ съ послѣдующимъ дѣйствіемъ разведенной сѣрной кислоты составляетъ реактивъ на клѣтчатку: тонкій разрывъ ткани смачивается каплей іоднаго раствора и, по удаленіи излишка его, смачивается разбавленной сѣрною кислотой (на 3 или 2 части кислоты 1 ч. воды); при этомъ клѣтчатковыя стѣнки синѣютъ съ легкимъ разбуханіемъ, деревянистыя же желтѣютъ (принимая иногда зеленоватый оттѣнокъ), бѣлковыя вещества желтѣютъ (см. также хлорцинкь-іодъ). Окраска не сохраняется долго.

### 108. Растворъ іодистаго калия съ двуіодистою ртутью. (Реактивъ Майера).

**Приготовление.** Реактивъ получается раствореніемъ порознь 13,55 грамма сѣлемы и 50 граммовъ іодистаго калия въ дистиллированной водѣ. Затѣмъ оба раствора смѣшиваются и разбавляются водою до 1 литра.

**Употребленіе.** *Реактивъ Майера* производитъ въ растворахъ алкалоидовъ бѣлые осадки. Особенною чувствительностью онъ не отличается.

### 109. Растворъ іодистаго калия съ іодистымъ висмутомъ. (Реактивъ Dragendorff'a.)

**Приготовление.** Реактивъ получается раствореніемъ свѣжеосажденнаго и промытаго іодистаго висмута въ крѣпкомъ горячемъ растворѣ іодистаго калия. Къ полученному такимъ образомъ раствору прибавляютъ такое количество іодистаго калия, какое взято было для растворенія іодистаго висмута.

**Употребленіе.** Реактивъ этотъ употребляется для открытія алкалоидовъ, которые онъ осаждаетъ изъ воднаго раствора ихъ солей или производитъ въ нихъ болѣе или менѣе характерную реакцію. Такъ, напримѣръ, въ кислотѣ растворѣ никотина онъ производитъ осадокъ *ярко-краснаго* цвѣта; въ слабыхъ растворахъ конінна или морфія образуетъ муть или осадокъ и т. д. *Реактивъ отличается своею чувствительностью.*

### 110. Растворъ фосфорномолибденокислаго натрія. (Реактивъ Sonnenschein'a.)

**Приготовление \*).** 10 ч. молибденокислаго аммонія растворяются въ 100 ч. горячей воды; къ этому раствору прибавляется 50 ч. азотной кислоты уд. в. 1,20, жидкость нагревается въ теченіе нѣсколькихъ часовъ на водяной банѣ и затѣмъ прибавляютъ къ ней столько раствора фосфорнокислаго натрія, сколько нужно для образованія осадка. Получающійся при этомъ желтый осадокъ промывается кипящею водою, процеживается и растворяется (при нагреваніи на водяной банѣ) въ углекисломъ натріѣ. Потомъ жидкость выпаривается до-суха, сухой остатокъ прокаливается до совершеннаго удаленія амміа-

\* См. Ю. Трапъ: Наставленіе для судебно-химич. изслѣд. ядовъ, 1877, стр. 169.

ка, опять смачивается нѣсколькими каплями азотной кислоты и снова прокаливается до сплавления. Наконецъ бѣлая соль растворяется въ 10 ч. воды и растворъ подкисляется азотною кислотою, отъ которой жидкость желтѣеть.

**Свойства и употребленіе.** Фосфорномолибденокислый натрій образуетъ въ растворѣ всѣхъ алкалоидовъ аморфныя, желтоватые осадки, нерастворимые въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ и въ слабой азотной кислотѣ, поэтому онъ и употребляется какъ реактивъ для открытія алкалоидовъ. *Реакція отличается чувствительностью:* такъ, напримѣръ, въ очень слабыхъ кислыхъ растворахъ *никотина*, содержащихъ 0,000002 гр. алкалоида, онъ производитъ муть.

### 111. Реактивная бумага для открытія небольшихъ количествъ газообразнаго амміака.

**Приготовленіе.** Къ водному раствору фуксина приливаютъ осторожно слабой сѣрной кислоты до тѣхъ поръ, пока жидкость приметъ *желтовато-коричневый цвѣтъ*. Этой жидкостью пропитываютъ полоски непроклеенной бумаги. По высушиваніи послѣднія оказываются совершенно желтыми и отъ дѣйствія газообразнаго амміака онѣ принимаютъ *кармазиновый цвѣтъ*. Реактивъ этотъ предложенъ былъ *Gustav'омъ Kroupa* \*). По увѣренію автора, помощью такой бумаги можно легко открыть количество амміака, соответствующее 0,0005 гр. нашатыря. Бумагу эту слѣдуетъ употреблять въ сухомъ видѣ. Сохраняется она въ хорошо закупоренныхъ стеклянкахъ, но все же таки она держится не очень долго по причинѣ своей ломкости.

### 112. Реактивная бумага для открытія небольшихъ количествъ кислорода.

**Приготовленіе.** По *Wärster*'у этотъ реактивъ готовится пропитываніемъ непроклеенной бумаги растворомъ *тетраметилпарафенилендиамина*. Это соединеніе отъ дѣйствія окислителей въ высшей степени легко окрашивается въ *интенсивно-фіолетовый цвѣтъ*. По увѣренію автора реактивъ этотъ настолько постояненъ, что онъ со временемъ вытѣснить всѣ другіе реактивы, употреблявшіеся до сихъ поръ для этой цѣли.

\*) *Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1882, стр. 560.*

### 113. Реактивная бумага для открытія небольшихъ количествъ свободныхъ галоидовъ (безцвѣтная іодная бумага).

**Приготовление.** Нагрѣваютъ до полного растворенія и обезцвѣчиванія 1 гр. іода, 7 гр. кристаллической соды, 3 гр. крахмальной муки и  $\frac{1}{4}$  л. воды; полученный растворъ разводятъ до 1 л. и имъ пропитываютъ бѣлую бумагу. Послѣдняя, отъ малѣйшихъ слѣдовъ свободныхъ галоидовъ, *окрашивается въ синій цвѣтъ.*

### 114. Реактивъ для открытія небольшихъ количествъ азотно-кислыхъ солей.

**Приготовление.** *E. Breal* \*) предлагаетъ для этой цѣли слѣдующій очень простой способъ: берутъ полоску бѣлой фильтровальной бумаги и опускаютъ ее однимъ концомъ въ испытуемый растворъ, а другой ея конецъ долженъ находиться въ воздухѣ. Спустя 12—15 ч. азотнокислыя соли жидкости, если бы онѣ находились даже въ самыхъ малыхъ количествахъ, собираются на свободномъ концѣ полоски, приблизительно на 1 мм. сверху. Этотъ кусочекъ бумаги срѣзывается, высушивается на бѣлой поверхности и смачивается одною каплею *сульфофеноловой кислоты*, которая получается прибавленіемъ 1 ч. кристаллическаго фенора (карболовой кислоты) къ 1 ч. чистой сѣрной кислоты и разведеніемъ этой смѣси 2 ч. дистиллированной воды. Азотнокислыя соли отъ дѣйствія этого реактива окрашиваются въ *красный цвѣтъ*. Отъ прибавленія нѣсколькихъ капель амміака получается *темно-голубое* или *зеленое* окрашиваніе. Фильтровальная бумага промывается предварительно нѣсколько разъ дистиллированной водой. Эта проба очень чувствительна. Капля раствора, содержащаго 1 мг. калийной селитры въ 1 к. с., даетъ отъ сульфифеноловой кислоты *темно-красное* окрашиваніе; эта капля жидкости содержитъ приблизительно 0,025 мг. азотной кислоты. Прибавивъ 1 каплю этого раствора къ 100 к. с. воды и опустивъ въ эту жидкость полоску фильтровальной бумаги, спустя 12 ч. на верхнемъ свободномъ концѣ этой бумажки можно будетъ съ легкостью обнаружить присутствіе азотнокислыхъ солей. Помощью этого способа можно легко опредѣлить  $\frac{1}{4}$  мг. азотной кислоты въ 1 л. воды, что соответствуетъ разжиженію 1:4000000. Если погрузить такую бумажную полоску во влажную почву, то можно

\*) См. Техникъ 1888 г., стр. 81.

легко указать содержащаяся въ ней азотнокислыя соли. По-видимому, этотъ способъ окажетъ большую услугу при изслѣдованіи зависимости роста растений отъ количества азотнокислыхъ солей (Chem. techn. Ztg. 1887 г.).

## 115. Реактивъ для открытія самыхъ малыхъ количествъ мѣди.

(Реактивъ Aliament'a).

**Приготовление.** *Aliament* рекомендуетъ чрезвычайно чувствительный реактивъ на мѣдныя соединенія, съ помощью котораго можно узнать присутствіе 0,00000033 гр. мѣднаго купороса въ нѣсколькихъ кубическихъ сантиметрахъ раствора. Реактивъ этотъ представляетъ собою *насыщенный на холоду растворъ нейтральнаго сѣрнистоокислаго натрія* ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), *смѣшанный съ пирогалловой кислотой*. Такимъ образомъ получается совершенно безцвѣтная жидкость, которая отъ дѣйствія мѣдныхъ растворовъ даетъ болѣе или менѣе *интенсивное кроваво-красное окрашиваніе*, подобное тому, какое получается при дѣйствіи роданистаго калия на соли окиси желѣза. При сильно разжиженныхъ растворахъ получается очень ясное *розовое окрашиваніе*.

Съ своей стороны мы позволимъ себѣ замѣтить здѣсь, что реактивъ *Aliament'a* дѣйствительно отличается замѣчательною чувствительностью; такъ, напримѣръ, мы взяли 100 к. с. дистиллированной воды и прибавили къ нимъ 1—2 капли очень слабого раствора мѣднаго купороса (2—3%). Къ полученному такимъ образомъ чрезвычайно разжиженному раствору мѣдной соли мы при помощи платиновой ложечки прибавили нѣсколько кристалликовъ пирогалловой кислоты и затѣмъ прилили 2—3 капли насыщеннаго раствора сѣрнистоокислаго натрія. Жидкость моментально приняла интенсивное *красное* окрашиваніе. 2—3 капли 2—3% раствора  $\text{CuSO}_4$ , разведенныя въ  $\frac{1}{2}$  литръ дистиллированной воды, дали совершенно безцвѣтную жидкость, которая отъ нѣсколькихъ кристалликовъ пирогаллола и 4—5 капель раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  сейчасъ же приняла *розовое* окрашиваніе.

## 116. Реактивъ Доббина.

**Приготовление.** По *Kissling'u* (Rep. d. Chem. Ztg. 1890, стр. 136) готовятъ этотъ реактивъ слѣдующимъ образомъ: къ водному раствору іодистаго калия (5 гр.) приливаютъ раствора сулемы до тѣхъ поръ, пока не образуется постоянный осадокъ;

жидкость фильтруютъ, къ ней прибавляютъ 1 гр. хлористаго аммонія и слабого раствора ѣдкаго натра опять до образованія постоянного осадка. Жидкость вновь фильтруется и фильтратъ разбавляется до 1 литра.

**Употребленіе.** Реактивъ *Доббина* служитъ для обнаруживанія слѣдовъ ѣдкихъ щелочей. Для этой цѣли нѣсколько капель испытуемой жидкости обливаются на часовомъ стеклѣ реактивомъ; *въ присутствіи слѣдовъ ѣдкой щелочи происходитъ желтая окраска.*

### 117. Реактивъ Huber'a \*).

**Приготовленіе.** Реактивъ этотъ получается смѣшеніемъ раствора молибденовоокислаго аммонія и желтой кровяной соли.

**Свойства и употребленіе.** Если прибавить этотъ реактивъ къ жидкости, содержащей свободныя минеральныя кислоты (сѣрную, сѣрнистую, соляную, азотную, мышьяковую, фосфорную и фосфористую), то происходитъ красная до бурой окраски муть, которая исчезаетъ отъ прибавленія избытка щелочи. Если жидкость содержитъ борную и мышьяковистую кислоты, то окрашиванія не получается. *Реактивъ не отличается особою чувствительностью.*

### 118. Реактивъ Киндля.

**Употребленіе.** Этотъ реактивъ служитъ для отличія хлопчатобумажнаго волокна отъ льняного. Очищенное отъ аппретуры волокно помѣщаютъ на  $\frac{1}{2}$ —2 минуты въ англійскую сѣрную кислоту, затѣмъ промываютъ, кладутъ въ разведенный растворъ амміака и сушатъ. *Хлопчатобумажное волокно дѣлается студенистымъ, льняное же очень мало измѣняется.*

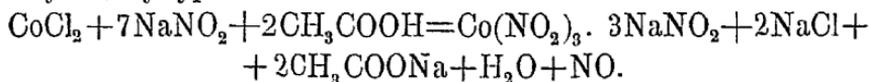
### 119. Реактивъ на калий (двойная азотистокислая соль натрія и окиси кобальта), $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{NaNO}_2$ .

**Приготовленіе \*\*).** Растворяютъ при нагрѣваніи 50 гр. кристаллическаго хлористаго кобальта ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) въ 50 к. с. воды и 150 гр. азотистокислаго натрія ( $\text{NaNO}_2$ ) въ 500 к. с. воды. Растворамъ даютъ охладиться и затѣмъ ихъ смѣшиваютъ.

\*) См. *Hager*: Руководство къ фармацевт. и медико-химической практикѣ, стр. 111 и *Preseñius*: Z. f. a. Chemie 1877, стр. 242.

\*\*) *Zeitschr. f. analyt. Chemie* 1881 г., стр. 390; *Бурдаковъ*: Химикъ, 1900 г., стр. 12.

Къ смѣси, при постоянномъ помѣшиваніи, приливаютъ 50 к. с. разбавленной пополамъ водою ледяной уксусной кислоты (*acidum aceticum glaciale*). При приливаніи уксусной кислоты происходитъ выдѣленіе окисловъ азота. Реакція протекаетъ по слѣдующему уравненію:



Смѣси даютъ отстояться. При выдѣленіи осадка, что имѣеть мѣсто, когда взятая для приготовления реактива соли содержали калий, жидкость фильтруютъ. Фильтратъ сливаютъ въ стеклянку съ притертой пробкой.

**Свойства.** Приготовленный вышеописаннымъ способомъ реактивъ имѣеть интенсивный желто-бурый цвѣтъ, вполне постояннъ и можетъ сохраняться очень продолжительное время. При пользованіи болѣе слабыми растворами реактива (первоначальный реактивъ разбавляется пятью объемами воды) нужно принять во вниманіе, что они довольно непостоянны и быстро мѣняютъ свой первоначальный желто-бурый цвѣтъ на розовый и становятся негодными къ употребленію.

**Употребленіе.** При приливаніи реактива къ раствору какой-нибудь соли калия происходитъ выдѣленіе въ видѣ осадка нерастворимой въ водѣ двойной азотистокислой соли калия и окиси кобальта— $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{KNO}_2$ . Условія реакціи слѣдующія: *испытываемый растворъ долженъ быть холоднымъ, нейтральнымъ или слабо-кислымъ*. Очень кислые растворы нейтрализуются содою и затѣмъ нѣсколько подкисляются уксусной кислотой, щелочные растворы подкисляются уксусной кислотой.

Преимущество описываемаго реактива передъ другими (винной кислотой, хлорной платиной, кремнефтористоводородной кислотой) заключается въ его чувствительности, въ его дешевизнѣ (въ сравненіи съ хлорной платиной), въ возможности открывать калий въ присутствіи борной кислоты и ея солей (чего нельзя сдѣлать при помощи винной кислоты) и металловъ второй и третьей группы.

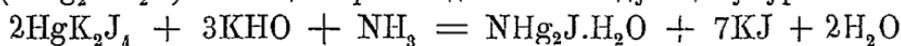
Подобно солямъ калия даютъ съ реактивомъ осадки и соли аммонія, поэтому онѣ передъ испытаніемъ на калий должны быть удалены.

## 120. Реактивъ Несслера, $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KJ} + n\text{KOH}$ .

**Приготовленіе.** Взбалтываютъ 35 гр. іодистаго калия, 13 гр. сулемы съ 800 к. с. воды и нагреваютъ до кипѣнія, пока не получится прозрачный растворъ; затѣмъ къ нему по каплямъ

приливаютъ насыщеннаго на холоду раствора сулемы до начала образованія не исчезающаго осадка, послѣ чего прибавляютъ 160 гр. ѣдкаго кали (можно 120 гр. ѣдкаго натра) и литръ воды и еще нѣсколько капель раствора сулемы. Жидкости даютъ отстояться (если образовался осадокъ, то ее фильтруютъ) и прозрачный растворъ слабо желтаго цвѣта сохраняютъ въ хорошо закупоренной стеклянкѣ.

**Употребленіе.** Реактивъ Несслера употребляется для открытія амміака; при нагрѣваніи его съ растворомъ амміачныхъ солей получается *красно-бурый осадокъ іодистаго меркураммонія* ( $\text{NHg}_2\text{J.H}_2\text{O}$ ). Реакція происходитъ по слѣдующему уравненію:



Реактивъ Несслера. Амміакъ. Іодист. меркураммоній. Іодист. калий. Вода.

Приготовленный вышеописаннымъ способомъ реактивъ Несслера даетъ *красно-бурый осадокъ* въ 50 к. с. воды, въ которой содержится 0,05 миллиграммовъ амміака.

Если испытуемый растворъ содержитъ минимальныя количества амміака, то онъ окрашивается въ *оранжевый* или *желтый цвѣтъ*, смотря по количеству амміака. Присутствіе синеродистаго и сѣрнистаго калия препятствуетъ реакціи; остальные же соли щелочныхъ металловъ нисколько не мѣшаютъ ей. По указаніямъ *Otto Grothe* и *L. H. Friedburg'a* открытіе амміака помощью Несслерова реактива не удается, если въ испытуемомъ растворѣ рядомъ съ амміакомъ содержится известное количество хлористаго магнія ( $\text{MgCl}_2$ ). Подроб. см. *Fresenius: Zeitschrift. f. analyt. Chemie* 1883 г., стр. 81.

## 121. Реактивъ Пенно.

**Приготовленіе.** 4,425 гр. мышьяковистой кислоты и 13 гр. кристаллической соды растворяютъ при нагрѣваніи въ 600—700 к. с. воды и, послѣ охлажденія, разбавляютъ до 1 литра.

**Употребленіе.** Реактивъ Пенно служитъ для опредѣленія дѣйствующаго хлора въ бѣлизной извести. Каждый к. с. приготовленнаго вышеуказаннымъ способомъ раствора содержитъ 0,004425 гр.  $\text{AS}_2\text{O}_3=1$  к. с. газообразнаго хлора при  $0^\circ$  и 760 мм. атмосфернаго давленія. Индикаторомъ можетъ служить безцвѣтная іодная бумага (см. реактивная бумага для открытія свободныхъ галоидовъ).

## 122. Роданистый аммоній, $\text{CNS}(\text{NH}_4)$ , Мол. в. 75,97.

*Ammonium rhodanatum.*

**Приготовленіе.** Роданистый аммоній получается при нагрѣваніи сѣроуглерода съ алкогольнымъ растворомъ амміака:



Schulze\*) даетъ слѣдующій очень хорошей способъ приготовленія роданистаго аммонія: оставляютъ стоять въ теченіе нѣсколькихъ дней смѣсь изъ 600 ч. 95% спирта, 800 ч. амміака и 350—400 ч. сѣроуглерода, затѣмъ ее подвергаютъ перегонкѣ и отгоняютъ около  $\frac{2}{3}$  жидкости; остатокъ фильтруютъ и подвергаютъ кристаллизаціи.

**Свойства.** Роданистый аммоній представляетъ безцвѣтные легко растворимые въ водѣ и спиртѣ кристаллы съ темпер. плав. въ  $159^\circ$ . При раствореніи роданистаго аммонія въ водѣ происходитъ значительное поглощеніе тепла; 133 ч. роданистаго аммонія со 100 ч. воды понижаютъ температуру съ  $13,2^\circ$  до  $-18^\circ$ .

**Испытаніе.** При нагрѣваніи препарата въ платиновой чашкѣ, на послѣдней не должно оставаться никакого твердаго остатка. 1 гр. препарата долженъ давать съ 10 к. с. абсолютнаго алкоголя прозрачный растворъ. Водный растворъ препарата (1:20) не долженъ измѣняться отъ прибавленія хлористаго барія (*сѣрная кислота*) и сѣрнистаго аммонія (*металлы*). Для обнаруженія присутствія хлора 2—3 гр. препарата растворяются въ 400 к. с. воды, нагрѣваются на водяной банѣ, къ нагрѣваемому раствору прибавляютъ малыми порціями азотную кислоту до прекращенія выдѣленія газовъ. Растворъ продолжаютъ нагрѣвать на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока взятая проба не будетъ давать реакціи на роданистыя соединенія (пробуютъ солью окиси желѣза, обезцвѣченной  $\text{HNO}_3$ ), затѣмъ приливаютъ амміака до ясно щелочной реакціи и растворъ сгущаютъ. Сгущенный растворъ, не содержащій уже ни роданистыхъ, ни ціанистыхъ соединеній, изслѣдуется на хлоръ азотнокислымъ серебромъ.

**Употребленіе.** Роданистый аммоній въ аналитической практикѣ примѣняется при количественномъ опредѣленіи серебра, мѣди и ртути; служитъ также качественнымъ реактивомъ на соли окиси желѣза. Объемное опредѣленіе серебра при помощи роданистаго аммонія совершается по способу *Volhard'a*. Къ титруемому раствору серебра, подкисленному азотной кислотой и не содержащему азотистой кислоты, приливаютъ въ качествѣ индикатора насыщенный на холоду растворъ желѣзныхъ квасцовъ и  $\frac{1}{10}$ -нормальный растворъ роданистаго аммонія; серебро выдѣляется въ видѣ творожистаго осадка:  $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{CNS} = \text{AgCNS} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Каждая капля раствора рода-

\*) *Schulze*: Journ. f. pract. Ch. (2) 27, 518; *Tscherniak u Günzbug*: Ber. d. d. Chem. Ges. 1879 г. 140, 2024 и 1882 г., стр. 98.

нистаго аммонія производитъ *кровяно-красное окрашиваніе* вслѣдствіе образованія *родановаго железа*; окраска эта, пока въ растворѣ находится еще серебро, быстро пропадаетъ при помѣшиваніи. *Роданистый аммоній приливается до появленія исчезающей ясной свѣтлобурой окраски.*

Соли закиси мѣди даютъ съ роданистымъ аммоніемъ бѣлый осадокъ роданистой закиси мѣди  $\text{Cu}(\text{SCN})$ , нерастворимый въ слабой соляной и сѣрной кислотахъ. При опредѣленіи мѣди при помощи роданистаго аммонія соли окиси мѣди предварительно возстановляются сѣрнистой кислотой\*).

**Продажный роданистый аммоній.** Даже лучшіе препараты часто содержатъ слѣды желѣза и свинца. Обыкновенные препараты нѣсколько желтоваты и содержатъ иногда значительную примѣсь сѣрнокислыхъ соединений. Для анализа нужно брать совершенно бѣлый препаратъ, не содержащій вышеупомянутыхъ примѣсей.

### 123. Роданистый калий, $\text{KCNS}$ , Мол. в. 96,99.

#### *Kalium rhodanatum.*

**Приготовленіе.** Роданистый калий получается внесеніемъ сѣры въ расплавленный синеродистый калий ( $\text{KCN}$ ) или сплавленіемъ въ закрытомъ гессенскомъ или желѣзномъ тиглѣ смѣси изъ 46 ч. безводной желтой кровяной соли ( $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$ ), 17 ч. поташа ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) и 32 ч. сѣры (S); сплавленную и охлажденную массу выщелачиваютъ горячимъ 80—90% алкоголемъ. По охлажденіи раствора  $\text{KCNS}$  выкристаллизовывается въ безцвѣтныхъ длинныхъ бороздчатыхъ кристаллахъ.

**Свойства.** Въ водѣ и горячемъ абсолютномъ спиртѣ роданистый калий растворяется легко; во влажномъ воздухѣ расплывается. *Растворъ его безцвѣтный и показываетъ среднюю реакцію. Онъ чрезвычайно ядовитъ.*

**Испытаніе.** Водный растворъ роданистаго калия (1:20) не долженъ давать реакціи на сѣрную кислоту, долженъ оставаться прозрачнымъ по прибавленіи разведенной соляной кислоты (*жельзо*) и не долженъ окрашиваться и давать осадка отъ прибавленія сѣрнистаго аммонія.

**Количественное опредѣленіе роданистаго калия,** какъ и всѣхъ растворимыхъ роданистыхъ металловъ, можетъ быть опредѣлено титрованіемъ азотнокислымъ серебромъ въ присутствіи хромовокислаго калия въ качествѣ индикатора \*\*).

\*) Rep. d. Chem.-Zeit. 1889 г., стр. 281; Zeitschr. f. analyt. Chemie 1879 г., стр. 271.

\*\*) *Klason und Volhard: Z. f. analyt. Chemie* 1879 г., стр. 271 и 1889 г., стр. 619.

**Продажный роданистый калий** бываетъ различнаго достоинства; даже лучшіе сорта часто содержатъ слѣды желѣза и свинца. При анализѣ нужно употреблять роданистый калий, не содержащій этихъ примѣсей.

## 124. Ртуть, Hg, Ат. в. 199,80.

### Hydrargyrum metallicum.

**Приготовленіе.** Ртуть встрѣчается и въ самородномъ состояніи и въ видѣ рудъ (киноварь—HgS). Получается она фабричнымъ путемъ простымъ обжиганіемъ въ пламенныхъ печахъ, причемъ сѣра сгораетъ, а пары ртути улетучиваются и стучаются въ глиняныхъ приемникахъ. Въ лабораторіяхъ употребляютъ продажную ртуть; но такъ какъ эта послѣдняя содержитъ большею частью примѣси постороннихъ металловъ (цинка и свинца) и многія другія механическія примѣси, то ее обыкновенно приходится очищать. Для этой цѣли ее прожимаютъ черезъ замшу, черезъ поры которой проникаетъ только жидкій металлъ, причемъ механическія подмѣси остаются на замшѣ. Чтобы получить ртуть, очищенную отъ металловъ, ее обливаютъ слабой азотной кислотой и оставляютъ въ такомъ видѣ на нѣсколько часовъ; кислота дѣйствуетъ только на посторонніе металлы, а ртуть не измѣняется. Послѣдняя промывается нѣсколько разъ дистиллированной водою, сушится между пропускной бумагой и прожимается чрезъ замшу.

Для очищенія ртути предложено нѣсколько приборовъ. Изъ нихъ приборъ *Вейнгольда* описанъ у *Менделѣва*: Основы химіи и снарядъ *Leeds'a* у *Фрезениуса*: Zeitschr. f. analyt. Chemie 1874, стр. 312.

По *Крафту* (Chem.-Ztg., 1888 г., стр. 741), металлическую ртуть можно вполне очистить пропусканіемъ струи воздуха. Для очищенія 20 килограмм. металла достаточно 48 часоваго пропусканія, причемъ цинкъ, мѣдь и свинецъ переходятъ въ окись. Очищенный такимъ образомъ металлъ уже не измѣняется болѣе на воздухѣ.

**Свойства.** Ртуть—единственный металлъ жидкій при обыкновенной температурѣ. Она имѣетъ серебристо-бѣлый цвѣтъ и уд. в. ея при  $0^{\circ}=13,596$ . Ртуть кипитъ при  $+357^{\circ}$ , но испаряется даже при обыкновенной температурѣ, поэтому ее слѣдуетъ сохранять въ хорошо закупоренныхъ стеклянкахъ. При

—40° она застываетъ. Азотная кислота при нагреваніи растворяетъ ее легко. Точно такимъ же образомъ дѣйствуетъ и крѣпкая сѣрная кислота. Соляная кислота не измѣняетъ ее. Щелочи на нее не дѣйствуютъ. *Ртуть и ея соединенія чрезвычайно ядовиты.*

**Испытаніе.** Чистая ртуть не измѣняется въ сухомъ и влажномъ воздухѣ и не пристаётъ къ стеклу. Нечистая ртуть пристаётъ отчасти къ бумагѣ, дереву и стеклу, а потому ея капельки, передвигаясь съ мѣста на мѣсто, оставляютъ послѣ себя слѣдъ. Если взболтать ртуть, содержащую постороннія примѣси, то она размельчается на мелкіе шарики, трудно соединяющіеся въ общую массу (*Менделѣевъ*).

Присутствіе ничтожныхъ слѣдовъ постороннихъ металловъ въ ртути можно открыть слѣдующимъ образомъ: сильно нагреваютъ въ пробиркѣ въ продолженіи 1 минуты 5 гр. ртути съ 5 к. с. воды и 4,5 гр. сѣрноватистонатріевой соли; ртуть не должна потерять своей блестящей поверхности.

**Употребленіе.** Въ лабораторіяхъ ртуть употребляется въ газовомъ анализѣ для наполненія эвдиометровъ и всякихъ трубокъ, предназначенныхъ для улавливанія газовъ, при опредѣленіи азота по методу *Кьельдаля*. Кромѣ того ртуть служитъ для приготовленія ртутныхъ соединеній, употребляющихся очень часто въ медицинѣ (меркуріальное лѣченіе) и при аналитическихъ изслѣдованіяхъ. Раствореніемъ ртути или ея окиси въ крѣпкой сѣрной кислотѣ получается *сѣрнокислая окись ртути* ( $\text{HgSO}_4$ ); дѣйствіемъ крѣпкой азотной кислоты при нагреваніи получается *азотнокислая окись ртути* ( $\text{Hg}[\text{NO}_3]_2$ ). При раствореніи Hg въ царской водкѣ получается *хлорная ртуть* или *сулема* ( $\text{HgCl}_2$ ). Возгоняя сулему съ металлическою ртутью, получаютъ *каломель* ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Взаимодѣйствіемъ растворовъ  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  получается *хромокислая окись ртути* ( $\text{HgCrO}_4$ ). *Бромную* и *іодную* ртуть можно приготовить дѣйствіемъ бромистаго или іодистаго кали на растворъ сулемы. Нагрѣтая выше 300° ртуть соединяется съ кислородомъ и превращается въ *красную окись*. *Закись ртути* получается при взаимодѣйствіи растворовъ  $\text{HgNO}_3$  и ѣдкаго кали.

**Продажная ртуть.** По *Graham—Otto* продажная ртуть бываетъ иногда довольно чистой, но никогда не бываетъ абсолютно чистой; обыкновенно она содержитъ въ растворѣ болѣе или менѣе значительное количество слѣдующихъ металловъ: свинца, олова, висмута, мѣди и другихъ примѣсей (пыль).

125. Салициловая кислота,  $C_7H_6O_3$ , Мол. в. 137,67.

*Acidum salicylicum.*

**Приготовление.** Салициловая кислота получается по способу *Kolbe* слѣдующимъ образомъ: концентрированный растворъ ѣдкаго натра насыщается карболовой кислотой; при этомъ получается соединеніе, называемое фенолятомъ натрія. Жидкость выпаривается въ желѣзныхъ котелкахъ до-суха, а сухая масса превращается затѣмъ въ мелкій порошокъ. Порошкообразный фенолятъ натрія всыпается въ металлическую реторту, которая нагрѣвается на масляной банѣ. При температурѣ  $100^{\circ}C$ . въ реторту начинаютъ пропускать струю сухого угольнаго ангидрида, послѣ чего температура реторты постепенно повышается до  $250^{\circ}$ , пока весь феноль будетъ перегнанъ. Такимъ образомъ въ ретортѣ получается салициловокислый натрій, который разлагается соляною кислотою.

**Свойства.** Салициловая кислота кристаллизуется изъ водныхъ растворовъ въ видѣ иголь большей или меньшей величины. Она очень плохо растворяется въ водѣ. *E. Bougoin* нашелъ, что 1 ч. салициловой кислоты требуетъ 666 ч. воды для своего растворенія. По *Bougoin*у \*) въ 1 л. воды растворяется салициловой кислоты:

Температура.	Салициловая кислота.
0	1,50
5	1,65
10	1,90
15	2,25
20	2,70
30	3,90
50	8,00
60	12,25
70	19,60
80	32,55
90	51,80
100	79,25

*Растворы салициловой кислоты показываютъ кислую реакцію.* Кристаллы ея плавятся при  $156,5-157^{\circ}$ ; при быстромъ нагрѣваніи они распадаются на феноль и угольный ангидридъ. Салициловая кислота растворяется также въ *спиртъ, эфиръ, бензолъ, глицеринъ, хлороформъ и сѣрнистомъ углеродѣ.*

\*) *Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie* 1880, стр. 361.

**Испытаніе.** По *Hager*'у чистая салициловая кислота должна совершенно растворяться въ крѣпкой, чистой, холодной ( $10-15^{\circ}$ ) сѣрной кислотѣ и давать совершенно *безцветный растворъ*. Кромѣ того она должна также вполне улетучиваться при нагрѣваніи въ платиновой или фарфоровой чашечкѣ.

**Употребленіе.** Если прибавить водный растворъ салициловой кислоты (или салициловокислой соли) къ раствору соли окиси желѣза, то образуется *интенсивное фіолетовое окрашиваніе*. Въ присутствіи вѣдкихъ углекислыхъ и уксуснокислыхъ щелочей, буры, іодистаго калия, фосфорнокислаго натрія, кислотъ: щавелевой, фосфорной, лимонной, винной и мышьяковой—реакція эта нарушается. *R. Böttger* испыталъ чувствительность реакціи салициловой кислоты на окись желѣза и нашелъ, что растворъ салициловокислаго калия въ особенности болѣе чувствительный реактивъ на соли окиси желѣза, чѣмъ *роданистый калий* и роданистый аммоній (см. *Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie* 1877 г., стр. 238).

*E. F. Smith* (см. тотъ же журналъ 1880 г., стр. 350) сообщаетъ слѣдующее относительно чувствительности реакціи салициловой кислоты на соли окиси желѣза: 1—2 капли очень слабого раствора окиси желѣза, содержавшаго  $\frac{1}{32,000,000}$  грамма желѣза, дали со спиртовымъ растворомъ салициловой кислоты очень слабое окрашиваніе, между тѣмъ какъ одна капля роданистаго калия давала съ одною каплею того же раствора желѣза совершенно ясное окрашиваніе. *Въ присутствіи мѣди роданистый калий не можетъ служить реактивомъ на желѣзо, реакція же съ салициловою кислотой не нарушается.*

*Schulz* (*Fresenius: Z. f. a. Chemie* 1880 г., стр. 85) описываетъ слѣдующую реакцію на салициловую кислоту. Если смѣшать водный растворъ салициловой кислоты или лучше *салициловаго натрія* съ небольшимъ количествомъ раствора мѣднаго купороса, то жидкость окрашивается въ *изумрудно-зеленый цвѣтъ*. Прибавка спирта ускоряетъ, повидимому, появленіе зеленого окрашиванія. Отъ прибавки крѣпкой кислоты (сѣрной или уксусной) зеленый цвѣтъ пропадаетъ и появляется *синее* окрашиваніе мѣднаго купороса. Аммиакъ также разрушаетъ зеленую окраску. Интересно то, что феноль, который окрашивается  $\text{CuSO}_4$  въ синий цвѣтъ, въ присутствіи салициловой кислоты, принимаетъ также *изумрудно-зеленое* окрашиваніе, какое получается отъ одной салициловой кислоты и мѣднаго купороса.

Реакція *Шулца* вполне пригодна для открытія присутствія салициловой кислоты въ фенолѣ.

Въ заключеніе мы позволимъ себѣ замѣтить здѣсь, что мы имѣли возможность неоднократно убѣждаться въ томъ, что реакція салициловой кислоты (*а въ особенности ея солей: салициловокислаго натрія и салициловокислаго калия*) на соли окиси желѣза никоимъ образомъ не уступаетъ по чувствительности реакціи съ роданистымъ калиемъ. Если къ тому еще вспомнить, что  $KCN$  очень ядовитъ, а салициловая кислота и ея соли безвредны, что роданистымъ калиемъ нельзя открыть желѣзо въ присутствіи мѣди, тогда какъ реакція съ салициловой кислотой, а въ особенности съ ея солями, не нарушается, то станетъ вполне ясно, почему многіе предпочитаютъ употреблять салициловую кислоту или ея соли, какъ реактивъ на соли окиси желѣза, вмѣсто роданистаго калия.

**Продажная салициловая кислота** представляетъ очень чистый, синтетически приготовленный препаратъ.

## 126. Сахаръ.

**Употребленіе.** Въ микроскопической техникѣ употребляются слабые растворы обыкновеннаго сахара для помѣщенія въ нихъ очень нѣжныхъ органовъ, какъ пыльца, сѣменопочки и др. при изслѣдованіи ихъ строенія и развитія. Болѣе крѣпкіе растворы—при наблюденіяхъ движенія и сокращенія плазмы. Средній растворъ сахара, или аптечный сахарный сиропъ, съ послѣдующимъ дѣйствіемъ разбавленной сѣрной кислоты употр., какъ реактивъ на бѣлковые вещества, которые окрашивается въ розовый цвѣтъ: смачиваютъ разрѣзъ ткани каплей сахарнаго раствора и, удаливши его тщательно кистью, кладутъ каплю сѣрной кисл. (3 ч. кисл. на 1 ч. воды); тогда черезъ нѣкоторое время появится окраска болѣе или менѣ замѣтная.

## 127. Свинцовая бумага.

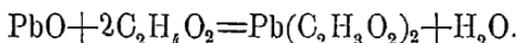
**Приготовленіе.** Въ растворъ изъ 1 ч. свинцоваго сахара и 10 ч. воды окунаютъ полоски непроклеенной бумаги; послѣднія высушиваются залѣмъ въ помѣщеніи, защищенномъ отъ дѣйствія сѣрнистаго водорода, и сохраняются въ плотно закупоренныхъ стеклянкахъ.

**Употребленіе.** Свинцовая бумага служитъ для открытія сѣрнистаго водорода.

**128. Свинцовый сахаръ (средній уксусноокислый свинецъ, сахаръ сатурнъ),  $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$ , Мол. в. 378,4.**

**Plumbum aceticum.**

**Приготовленіе.** Свинцовый сахаръ получается раствореніемъ окиси свинца въ крѣпкой (50%) уксусной кислотѣ:



Полученный растворъ процеживается, выпаривается до 42°В. и подвергается кристаллизаціи. Препарат очищается вторичною кристаллизаціей изъ подкисленнаго уксусною кислотой раствора.

**Свойства.** Уксусноокислый свинецъ получается въ безцвѣтныхъ прозрачныхъ кристаллахъ, содержащихъ 3 частицы кристаллизаціонной воды. На воздухѣ свинцовый сахаръ вывѣтривается. При нагрѣваніи его до 100° онъ теряетъ кристаллизаціонную воду и превращается въ аморфный порошокъ. Онъ имѣетъ сладковатый вкусъ и *чрезвычайно ядовитъ*. Растворяется легко въ водѣ и слабомъ спиртѣ. Въ крѣпкомъ алкогольѣ онъ гораздо меньше растворимъ. Свинцовый сахаръ сохраняется въ стеклянныхъ хорошо закупоренныхъ банкахъ.

**Испытаніе.** Растворяютъ 5 гр. уксусноокислаго свинца въ 100 к. с. воды, изъ раствора сѣроводородомъ осаждаютъ свинецъ, фильтруютъ, фильтратъ испаряютъ и подъ конецъ накаливаютъ: не должно быть остатка (земли и щелочи). Растворяютъ 2 гр. уксусноокислаго свинца въ 40 к. с. воды и осаждаютъ свинецъ амміакомъ, жидкости даютъ отстояться; осадокъ долженъ быть чисто бѣлаго цвѣта, а жидкость надъ осадкомъ должна быть совершенно безцвѣтна (*мѣдь, желтзо*).

Растворъ уксусноокислаго свинца (1:30), подкисленный азотной кислотой, по прибавленіи азотноокислаго серебра, не долженъ давать мути (*алоръ*).

Къ раствору (1:30) приливаютъ одну каплю индиговаго раствора, жидкость окрашивается въ синій цвѣтъ, который не долженъ пропасть при приливаніи крѣпкой сѣрной кислоты.

Удѣльный вѣсъ раствора свинцоваго сахара [ $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3 \text{ ақ.}$ ] при 20° (*Ф. Саломонъ*) (см. стр. 196).

Грамм. въ 100 к. см.	Уд. вѣсь.	Грамм. въ 100 к. см.	Уд. вѣсь.	Грамм. въ 100 к. см.	Уд. вѣсь.
1	1.0062	18	1.1118	35	1.2142
2	1.0124	19	1.1180	36	1.2201
3	1.0186	20	1.1242	37	1.2261
4	1.0248	21	1.1302	38	1.2320
5	1.0311	22	1.1362	39	1.2380
6	1.0373	23	1.1422	40	1.2440
7	1.0435	24	1.1482	41	1.2499
8	1.0497	25	1.1543	42	1.2558
9	1.0559	26	1.1603	43	1.2617
10	1.0622	27	1.1663	44	1.2676
11	1.0684	28	1.1723	45	1.2735
12	1.0746	29	1.1783	46	1.2794
13	1.0808	30	1.1844	47	1.2853
14	1.0870	31	1.1903	48	1.2912
15	1.0932	32	1.1963	49	1.2971
16	1.0994	33	1.2022	50	1.3030
17	1.1056	34	1.2082		

**Употребленіе.** Въ лабораторіяхъ свинцовый сахаръ употребляется очень часто, какъ реактивъ (см. свойства іодистаго калия и пикриповой кислоты) и кромѣ того онъ служитъ также для приготовленія разныхъ свинцовыхъ солей. Такъ, напримѣръ, при взаимодействіи растворовъ уксуснокислаго свинца и хромокислаго калия ( $K_2CrO_4$ ) получается *хромокислый свинецъ* ( $PbCrO_4$ ). Свинцовый сахаръ отъ дѣйствія соляной кислоты превращается въ *хлористый свинецъ* ( $PbCl_2$ ). Смѣшеніемъ растворовъ уксуснокислаго свинца и фосфорнокислаго натрія получается *фосфорнокислый свинецъ* [ $Pb_3(PO_4)_2$ ]. При кипяченіи  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  съ окисью свинца ( $PbO$ ) онъ даетъ растворъ *основнаго уксуснокислаго свинца*, извѣстнаго подъ названіемъ *свинцоваго уксуса*.

*Свинцовый уксусъ* употребляется для осветленія сахарныхъ растворовъ. Готовится онъ обыкновенно слѣдующимъ образомъ. Въ 1 литръ воды растворяютъ 400 гр. свинцоваго сахара, прибавляютъ 200 гр. глета и смѣсь настаиваютъ въ теченіе 12 часовъ въ тепломъ мѣстѣ, взбалтывая ее по временамъ. Затѣмъ жидкость фильтруютъ и сохраняютъ въ стеклянныхъ банкахъ съ притертыми пробками. Свинцовый уксусъ долженъ показывать сильно щелочную реакцію.

**Продажный свинцовый сахаръ.** Неочищенный (сырой) свинцовый сахаръ нѣсколько желтоватаго иногда голубого цвѣта и содержитъ желѣзо, мѣдь и щелочи. Очищенный техническій препаратъ обыкновенно нѣсколько голубого цвѣта (по *Schneider*'у отъ примѣси берлинской лазури). *Plumbum acetikum purissimum* довольно чистый препаратъ.

**129. Сегнетова соль (двойная виннокаменнокислая соль калия и натрия),  $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$ , Мол. в. 281,51.**

**Tartarus natronatus.**

**Приготовление.** Смѣшиваютъ 13 ч. чистаго виннаго камня, 10 ч. чистой соды и 50 ч. дистиллированной воды и нагрѣваютъ эту смѣсь до прекращенія выдѣленія углекислоты. Реакція идетъ здѣсь согласно слѣдующему уравненію:  $2C_4KH_5O_6 + Na_2CO_3 + 10H_2O = 2(C_4KNaH_4O_6 + 4H_2O) + 3H_2O + CO_2$ .

Полученный растворъ процѣживается, упаривается и подвергается кристаллизаціи.

**Свойства.** Сегнетова соль кристаллизуется въ прозрачныхъ ромбическихъ столбикахъ, имѣющихъ отъ 4 до 16 граней. Въ сухомъ воздухѣ они нѣсколько вывѣтриваются съ поверхности и, будучи постепенно нагрѣты до  $100^\circ$ , теряютъ 3 ч. воды. Послѣдняя же частица теряется только при  $130^\circ$ . Сегнетова соль легко растворяется въ водѣ; растворы ея имѣютъ соленоватый вкусъ и показываютъ среднюю реакцію. Въ спирту соль эта нерастворима.

**Испытаніе.** Растворъ сегнетовой соли подкисляется уксусной кислотой, процѣживается, пробуется сначала сѣрководородомъ, а затѣмъ испытывается на соляную и сѣрную кислоты. Сѣрнистый аммоній и щавелевокислый аммоній не должны давать мутн.

**Употребленіе.** Сегнетова соль служитъ въ лабораторіяхъ главнымъ образомъ для приготовленія фелинговой жидкости.

**130. Смѣсь углекислаго калия и сѣрнокислаго калия,  $K_2CO_3 + K_2SO_4$ .**

**Приготовление.** 2 ч. углекислаго калия и 1 ч. сѣрнокислаго калия растворяютъ въ дистиллированной водѣ, процѣживаютъ и сохраняютъ въ закрытой стеклянкѣ.

**Употребленіе.** Реактивъ этотъ служитъ для раздѣленія сѣрнокислыхъ солей барія, кальція и стронція. Для этой цѣли смѣсь сѣрнокислыхъ солей металловъ второй группы кипятятъ нѣкоторое время съ растворомъ  $K_2CO_3 + K_2SO_4$ . При этомъ  $BaSO_4$  не измѣняется, а  $SrSO_4$  переходитъ въ  $SrCO_3$ , а  $CaSO_4$  — въ  $CaCO_3$ . Осадокъ собирается на фильтру, промывается дистиллированной водой, а затѣмъ обрабатывается соляной кислотой, которая растворяетъ  $CaCO_3$  и  $SrCO_3$ , а на фильтрѣ остается  $BaSO_4$ . Къ фильтрату, содержащему  $SrCl_2$  и  $CaCl_2$ , прибавляютъ немного сѣрной кислоты и осадокъ ( $CaSO_4 + SrSO_4$ ) кипятятъ въ сѣрнокисломъ аммоніѣ, причемъ сѣрнокислый кальцій растворяется, а  $SrSO_4$  не растворяется.

### 131. Смѣсь углекислаго натрія и углекислаго калия, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ .

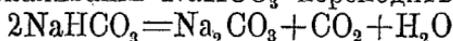
**Приготовление.** 13 ч. чистаго углекислаго калия смѣшиваютъ съ 10 ч. химически-чистаго безводнаго углекислаго натрія и сохраняютъ смѣсь въ хорошо закупоренной стклянкѣ. Эта смѣсь получается также прокаливаніемъ сегнетовой соли, выщелачиваніемъ прокаленной массы и упариваніемъ щелока.

**Употребленіе.** Реактивъ этотъ употребляется для переведенія неразлагаемыхъ кислотами силикатовъ въ такіе, которые разлагаются кислотами. Для этой цѣли силикатъ превращается въ тонкій по возможности порошокъ и сплавляется въ платиновомъ тиглѣ съ 4 ч. смѣси углекислаго калия-натрія до тѣхъ поръ, пока вся углекислота выдѣлится. При этомъ кремнеземъ переходитъ въ кремнекислыя соли калия и натрія, легко растворимыя въ горячей водѣ (щелочныя и простыя земли и окиси тяжелыхъ металловъ не растворяются). Если къ непродѣженному раствору кремнекислой щелочи прибавить небольшими порціями соляной или азотной кислоты до сильно-кислой реакціи, то кремнекислота выдѣляется въ видѣ студня, а всѣ металлы останутся въ растворѣ въ видѣ солей.

### 132. Сода (углекислый натрій), $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 285,45.

#### Natrium carbonicum.

**Приготовление.** I. Продажная сода нѣсколько разъ перекристаллизовывается. Полученные кристаллы высушиваются и сохраняются въ закрытыхъ стклянкахъ. II. \*) Продажный кислый углекислый натрій ( $\text{NaHCO}_3$ ) превращается въ мелкій порошокъ, кладется въ стеклянную воронку, слабо заткнутую ватой, сглаживаютъ поверхность, покрываютъ воронку кускомъ плотной пропускной бумаги, съ отогнутыми вверхъ краями, и промываютъ водою до тѣхъ поръ, пока фильтратъ, подкисленный азотною кислотой, не будетъ давать мути ни отъ азотнокислаго серебра, ни отъ хлористаго барія. Промытый такимъ образомъ двууглекислый натрій высушивается и слегка прокаливается въ серебряной, платиновой или фарфоровой чашечкѣ. При прокаливаніи  $\text{NaHCO}_3$  переходитъ въ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



**Свойства.** Углекислый натрій кристаллизуется въ видѣ боль-

\*) См. *Фрезениусъ*: Руководство къ качеств. химич. анализу, ч. п. р. А. П. Сабаньева, 1881 г., стр. 70 и *Hütte*: Taschenb. f. Chem. und Hüttenleute, 1883, стр. 232.

шихъ, прозрачныхъ, моноклиническихъ призмъ, содержащихъ 10 частицъ кристаллизационной воды. При нагреваніи до 100° сода теряетъ всю воду и распадается въ порошокъ (*кальцини- рованная сода*). На воздухѣ она вывѣтривается, поэтому она должна сохраняться въ хорошо закупоренныхъ стеклянкахъ. Въ водѣ растворяется легко.

По *Loewel* и *Mulder*. 100 ч. воды растворяютъ:

t°	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 10H <sub>2</sub> O %	t°	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 10H <sub>2</sub> O %
0	6,97	21,33	32,5	59,00	—
5	9,50	—	38	51,67	142,17
10	12,06	40,94	80	45,9	—
15	16,20	63,20	85	45,7	—
20	21,71	92,82	90	45,6	—
25	28,50	149,13	95	45,4	—
30	37,24	273,64	100	45,1	—
32	46,60	—			—

*Водные растворы имѣютъ сильно щелочную реакцію. Въ спирту сода нерастворима.*

Удѣльный вѣсъ раствора угленатріевой соли при 15° (*Луше*).

Уд. вѣсъ.	Бомб.	Туаллет.	Вѣс. проп.		1 к.м. содержитъ кгр.	
			Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> + 10aq	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> + 10aq
1.007	1	1.4	0.67	1.807	6.8	18.2
1.014	2	2.8	1.33	3.557	13.5	36.4
1.022	3	4.4	2.09	5.637	21.4	57.6
1.029	4	5.8	2.76	7.444	28.4	76.6
1.036	5	7.2	3.43	9.251	35.5	95.8
1.045	6	9.0	4.29	11.570	44.8	120.9
1.052	7	10.4	4.94	13.323	52.0	140.2
1.060	8	12.0	5.71	15.400	60.5	163.2
1.067	9	13.4	6.37	17.180	68.0	183.3
1.075	10	15.0	7.12	19.203	76.5	206.4
1.083	11	16.6	7.88	21.252	85.3	230.2
1.091	12	18.2	8.62	23.248	94.0	253.6
1.100	13	20.0	9.43	25.432	103.7	279.8
1.108	14	21.6	10.19	27.482	112.9	304.5
1.116	15	23.2	10.95	29.532	122.2	329.6
1.125	16	25.0	11.81	31.851	132.9	358.3
1.134	17	26.8	12.61	34.009	143.0	385.7
1.142	18	28.4	13.16	35.493	150.3	405.3
1.152	19	30.4	14.24	38.405	164.1	442.4

Содержаніе угленатріевой соли въ концентрированныхъ растворахъ при 30° (*Луи*).

A.

Уд. вѣсъ при 30°	<i>Туадде.м.</i>	Вѣсовой проц.		1 литръ содержитъ грамм.	
		Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> +10aq.	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> +10aq.
1.310	62	28.13	75.91	368.5	994.5
1.300	60	27.30	73.67	354.9	957.4
1.290	58	26.46	71.40	341.3	921.0
1.280	56	25.62	69.11	327.9	884.7
1.270	54	24.78	66.86	314.7	849.2
1.260	52	23.93	64.59	301.5	813.2
1.250	50	23.08	62.15	288.5	778.5
1.240	48	22.21	59.94	275.4	743.0
1.230	46	21.33	57.55	262.3	707.8
1.220	44	20.47	55.29	249.7	673.8
1.210	42	19.61	52.91	237.3	640.3
1.200	40	18.76	50.62	225.1	607.4
1.190	38	17.90	48.31	214.0	577.5
1.180	36	17.04	45.97	201.1	542.6
1.170	34	16.18	43.38	189.3	510.9
1.160	32	15.32	41.34	177.7	479.5
1.150	30	14.47	39.04	164.4	459.0
1.140	28	13.62	37.75	153.3	419.0

B.

Уд. вѣсъ при 30°	<i>Боме.</i>	Вѣсовой проц.		1 литръ содержитъ грамм.	
		Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> +10aq.	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> +10aq.
1.308	34	27.97	75.48	363.9	987.4
1.297	33	27.06	73.02	351.0	947.1
1.285	32	26.04	70.28	334.6	902.8
1.274	31	25.11	67.76	319.9	863.2
1.263	30	24.18	65.24	305.4	824.1
1.252	29	23.25	62.73	291.1	785.4
1.241	28	22.29	60.15	276.6	746.3
1.231	27	21.42	57.80	263.7	711.5
1.220	26	20.47	55.29	249.7	673.8
1.210	25	19.61	52.91	237.3	640.3
1.200	24	18.76	50.62	225.1	607.4
1.190	23	17.90	48.31	214.0	577.5
1.180	22	17.04	45.97	201.1	542.6
1.171	21	16.27	43.89	190.5	514.0
1.162	20	15.49	41.79	180.0	485.7
1.152	19	14.64	39.51	168.7	455.2
1.142	18	13.79	37.21	157.5	425.0

Удѣльные вѣса относятся потому къ температурѣ въ 30°, что болѣе концентрированные растворы не могутъ существовать при 15°. Таблица B вычислена изъ A.

**Испытаніе.** 20 гр. соды должны совершенно раствориться въ 80 к. с. воды и дать прозрачный, совершенно безцвѣтный растворъ. Углекислый натрій пробуютъ на присутствіе:

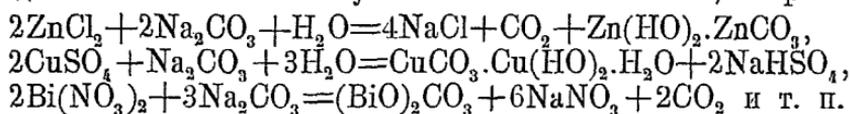
1) *Кремневой кислоты*: 20 гр. соды растворяются въ избыткѣ разведенной соляной кислоты; растворъ выпаривается до-суха, сухой остатокъ нагрѣвается нѣкоторое время при  $100^{\circ}$  и затѣмъ растворяется въ 150 к. с. воды, нѣсколько подкисленной соляной кислотой. Растворъ долженъ получиться прозрачный (въ случаѣ присутствія въ углекисломъ натріѣ кремневой кислоты въ растворѣ будутъ плавать хлопья этой послѣдней); 2) *сѣрной кислоты*: 10 гр. соды растворяютъ въ 150 к. с. воды, растворъ слабо подкисляется соляной кислотой и нагрѣвается до кипѣнія; затѣмъ приливаютъ немного хлористаго барія, причемъ, даже послѣ 12 часоваго стоянія, не должно получиться ни мути, ни осадка; 3) *хлористыхъ соединений*: 5 гр. соды растворяются въ 50 к. с. воды; растворъ, подкисленный разведенной азотной кислотой, не долженъ измѣняться отъ азотнокислаго серебра; 4) *мыльяка*: 30 гр. соды растворяются въ небольшомъ количествѣ воды, растворъ насыщается разведенной чистой сѣрной кислотой; испытаніе производится обычнымъ путемъ въ аппаратѣ *Марша*, причемъ для выдѣленія водорода берется 10 гр. металлическаго цинка и разведенной сѣрной кислоты (1 ч. кислоты на 3 ч. воды); водородъ пропускается въ теченіе получаса, послѣ чего въ редуціонной трубкѣ не должно быть налета; 5) *тяжелыхъ металловъ*: 20 гр. соды растворяются въ 60 к. с. воды, къ раствору приливаютъ избытокъ разведенной соляной кислоты и пропускаютъ сѣроводородъ: не должно произойти никакого измѣненія. Можно также прилить нашатырнаго спирта и сѣрнистаго аммонія, причемъ не должно получиться ни осадка, ни помутнѣнія; 6) *фосфорной кислоты*: 5 гр. соды растворяются въ 50 к. с. воды, растворъ сильно подкисляется азотной кислотой и испытывается азотнокислымъ растворомъ молибденоваго аммонія. Оставляютъ жидкость стоять 2 часа въ тепломъ мѣстѣ, причемъ не долженъ образоваться осадокъ; 7) *подкой щелочи*: пробуютъ реактивомъ *Доббина* (см. послѣдній); 8) *двууглекислаго натрія*: при нагрѣваніи соды до  $150^{\circ}$  не должна выдѣлиться угольная кислота и сода не должна терять въ вѣсѣ (въ случаѣ выдѣленія угольной кислоты ее можно обнаружить пропускаемъ въ баритовую воду); 9) *сѣрнистаго натрія*: отъ прибавленія сѣрной кислоты къ раствору соды не долженъ ощущаться запахъ сѣрнистаго водорода; 10) присутствіе *сѣрнисто-* и *сѣрноватокислаго натрія* узнается слѣдующимъ образомъ: къ разбавленной сѣрной кис-

лотъ прибавляютъ нѣсколько капель раствора хамелеона или хромоксилаго калия и затѣмъ прибавляютъ туда немного изслѣдуемой соды, такъ чтобы жидкость осталась кислой. Когда жидкость *обезцвѣтится или окрасится въ зеленый цвѣтъ*, то это укажетъ на присутствіе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Количественное опредѣленіе соды** производится титрованіемъ горячаго раствора 5 гр. углекислаго натрія въ 50 к. с. (въ присутствіи лакмусовой тинктуры) нормальнымъ растворомъ соляной кислоты. Одинъ к. с. кислоты соотвѣтствуетъ 0,053  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или 0,1427  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ . На содовыхъ заводахъ по предложенію *Лунге* \*) въ качествѣ индикатора примѣняется метилоранжъ.

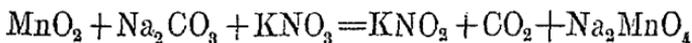
**Употребленіе.** Сода употребляется очень часто въ лабораторіяхъ. Она служитъ для установленія титра нормальныхъ кислотъ. Для этой цѣли требуется, чтобы она была совершенно чиста и не содержала бы главнымъ образомъ  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Въ случаѣ присутствія этихъ солей ее слѣдуетъ предварительно прокалить съ бертолетовой солью, отъ которой сѣрнистый, сѣрнистоокислый и сѣрноватистоокислый натрій переходятъ въ сѣрнокислый натрій ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Сода употребляется также, какъ щелочь для нейтрализованія разныхъ кислыхъ жидкостей. Она служитъ также для приготовленія смѣси  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (см. выше стр. 198). Углекислый натрій съ растворами почти всѣхъ солей даетъ осадки среднихъ или основныхъ углекислыхъ солей. Такъ, на примѣръ:



Углекислый натрій употребляется также, какъ чувствительнѣйшій реактивъ для опредѣленія сухимъ путемъ минимальныхъ количествъ марганца. Проба эта производится слѣдующимъ образомъ: испытуемое марганцовое соединеніе тщательно измелъчается и сплавляется въ окислительномъ пламени на ушкѣ платиновой проволоки или на платиновомъ листкѣ съ 2—3 ч. соды и 1 ч. селитры ( $\text{KNO}_3$ ); при этомъ образуется *марганцовистоокислый натрій* ( $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ ); вслѣдствіе этого сплавленная масса въ горячемъ состояніи имѣетъ *зеленый цвѣтъ*, а при охлажденіи она теряетъ свою прозрачность и принимаетъ *синеваато-зеленое* окрашиваніе. Реакція происходитъ здѣсь согласно слѣдующему уравненію:

\*) См. *Lunge*: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden; *Reinitzer*: Zeitschrift f. angewandte Chemie 1894, стр. 447 ff. и 577; см. также *Lunge*: Zeit. f. angewandte Chemie 1894, стр. 733.



Сода имѣеть также большое значеніе для паяльной трубки. Она играетъ роль сильнаго восстанавливающаго средства: ею, на примѣръ, пользуются для восстановленія металлическаго мышьяка изъ его сѣрнистаго соединенія. Для этой цѣли употребляется особый приборъ, представляющій собою трубку, одинъ конецъ которой открытъ, а другой—выдуть въ шарикъ. Восстанавливаемое мышьяковое соединеніе тщательно высушивается, всыпается въ шарикъ прибора, куда прибавляется также сухая смѣсь изъ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и KCN, послѣ чего все это сильно накаливается. Восстанавливающимся при этомъ мышьякъ осаждается на стѣнкахъ трубки въ видѣ металлическаго зеркала.

**Продажный углекислый натрій.** По *Бекману* отъ хорошей технической соды можно требовать, чтобы она не содержала болѣе  $\frac{1}{2}\%$  воды, около  $0,1\%$  нерастворимыхъ въ соляной кислотѣ примѣсей и не болѣе  $0,02\%$  окиси желѣза. Сода, приготовленная по амміачному способу (*Сольва*), вполне удовлетворяетъ этимъ требованіямъ; сѣрнокислыхъ соединеній въ ней менѣе  $0,1\%$  и отъ  $\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}\%$  поваренной соли; хорошая леблановская сода содержитъ около  $\frac{1}{2}$ — $1\%$  сѣрнокислыхъ соединеній и  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}\%$  поваренной соли. Въ лабораторной практикѣ употребляются слѣдующіе препараты: *Natrium carbonicum purissimum*—препаратъ довольно удовлетворительный, содержащій минимальные слѣды желѣза, хлористыхъ и сѣрнокислыхъ соединеній; *Natrium carbonicum chemicum purissimum*—болѣе чистый препаратъ; *Natrium carbonicum siccum pulveratum chemicum purissimum*—препаратъ обезвоженной соды, содержащій около 1 молекулы воды и незначительное количество двууглекислой соды; въ остальныхъ отношеніяхъ абсолютно чистъ; *Natrium carbonicum chemicum purum anhydricum*—очень чистый препаратъ, содержащій отъ 2— $3\%$  воды, иногда немного двууглекислаго натрія и *Natrium carbonicum chemicum purum*— $100\%$  препаратъ, не содержащій воды и двууглекислой соды; примѣняется при объемномъ анализѣ.

### 133. Соляная кислота (хлористоводородная кислота), HCl, Мол. в. 36,37.

*Acidum muriaticum (hydrochloricum).*

**Приготовленіе.** I. 25 ч. сухой поваренной соли обрабатываются въ ретортѣ 45 ч., не содержащей мышьяка, англійской сѣрной кислоты, разбавленной предварительно 10 ч. воды. Выдѣляющійся при этомъ хлористоводородный газъ промывается

сначала въ вульфовой стеклянкѣ, послѣ чего онъ вводится въ охлажденный приемникъ, наполненный 40 ч. дистиллированной воды.

Поглощеніе хлористоводороднаго газа происходитъ тѣмъ легче и совершеннѣе, чѣмъ онъ чище и чѣмъ ниже температура воды

1 гр. воды при давленіи въ 760 мм. поглощаетъ:

При температурѣ.	Хлорист. водорода.	При температурѣ.	Хлорист. водорода.
0°	0,825 гр.	24°	0,700 гр.
4	0,804 »	28	0,682 »
8	0,783 »	32	0,665 »
12	0,762 »	36	0,649 »
16	0,742 »	40	0,633 »
20	0,721 »	44	0,618 »

При 20° вода растворяетъ 475 объемовъ хлористаго водорода; насыщенная такимъ образомъ вода содержитъ 42,85% HCl и имѣетъ уд. в. 1,21.

II. Въ *Zeitschr. f. analyt. Chemie Fresenius'a* \*) предлагается слѣдующій способъ для полученія чистой соляной кислоты. Къ сѣрной кислотѣ, употребляемой для добыванія HCl, прибавляютъ небольшое количество какихъ-нибудь окисляющихъ веществъ ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ , или  $MnO_2$ ), а выдѣляющійся при дѣйствіи  $H_2SO_4$  на NaCl хлористоводородный газъ пропускаютъ сначала черезъ промывную стеклянку, наполненную металлическою ртутью, а затѣмъ уже въ воду. Прибавка окисляющихъ веществъ, какъ полагаютъ, препятствуетъ образованію азотистой кислоты и способствуетъ полному выдѣленію брома, хлора и іода. Кромѣ того увѣряютъ, что хлоръ, бромъ, іодъ и хлористый мышьякъ удерживаются металлическою ртутью, такъ что въ приемникъ попадаетъ только одинъ чистый хлористоводородный газъ.

III. По *Фрезениусу* чистая соляная кислота готовится такъ: обыкновенная продажная HCl разводится водою до уд. в. 1,12 и перегоняется съ нѣкоторымъ количествомъ NaCl. Если она содержитъ хлоръ, то его удаляютъ до перегонки осторожнымъ прибавленіемъ воднаго раствора сѣрнистой кислоты; если же

\*) 1864 г., стр. 408.

въ ней находится сѣрнистая кислота, то ее удаляютъ хлорной водой. Случается очень часто, что продажная соляная кислота содержитъ также хлористый мышьякъ, тогда послѣдній удаляется слѣдующимъ образомъ: 1 ч. нечистой HCl разводятъ 2 ч. дистиллированной воды и пропускаютъ сѣрнистый водородъ. Отстоявшуюся кислоту сливаютъ съ выдѣлившимся осадкомъ сѣрнистаго мышьяка ( $As_2S_3$ ) и сѣры (S), нагреваютъ ее слегка въ открытомъ сосудѣ для удаленія  $H_2S$ , а затѣмъ перегоняютъ въ ретортѣ.

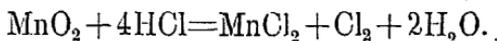
IV. Для полученія соляной кислоты, не содержащей мышьяка, можно съ большимъ успѣхомъ пользоваться слѣдующимъ способомъ: къ 30—40%-ной обыкновенной продажной кислотѣ прибавляютъ нѣкоторое количество хлористаго желѣза и перегоняютъ; первую треть перегона отбрасываютъ, какъ содержащую мышьякъ и собираютъ среднюю фракцію. Этимъ путемъ получается 20—30%-ная соляная, не содержащая мышьяка.

V. Въ лабораторіяхъ иногда требуется приготовить небольшое количество чистой крѣпкой соляной кислоты; для этой цѣли очень удобенъ способъ *Гофмана* и *Орловскаго* \*), не требующій нагреванія: въ колбу съ крѣпкой соляной кислотой вливаютъ по каплямъ концентрированную сѣрную кислоту, происходитъ очень ровное непрерывное выдѣленіе хлористоводороднаго газа. На  $2\frac{1}{2}$  объема соляной кислоты нужно брать 5 объемовъ сѣрной. По мнѣнію *Фрезеніуса*, получаемая такимъ образомъ кислота содержитъ мышьякъ, если взятая для реакціи соляная кислота его содержала, и содержитъ примѣсь хлора если сѣрная кислота не была свободна отъ окисловъ азота.

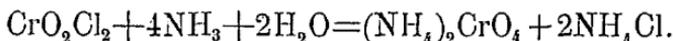
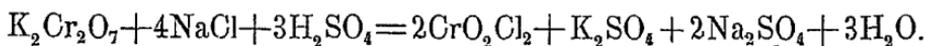
**Свойства.** Соляная кислота представляетъ жидкость съ рѣзкимъ запахомъ, часто желтаго цвѣта отъ примѣси хлорнаго желѣза или органическихъ веществъ. Очень крѣпкій растворъ хлористаго водорода въ водѣ (вода насыщенная хлористымъ водородомъ на холоду) дымится на воздухѣ и носить названіе дымящейся соляной кислоты. При нагреваніи дымящейся кислоты, выдѣляется сначала, главнымъ образомъ, хлористый водородъ (съ повышеніемъ температуры растворимость его уменьшается), растворъ же начинаетъ дѣликомъ перегоняться только тогда, когда температура дойдетъ до  $111^\circ$ ; точка кипѣнія довольно постоянная и перегоняющаяся соляная кислота содержитъ 19,5% HCl. Точно также если черезъ дымящуюся соляную кислоту пропускать сухую струю воздуха или углекислоты, то сначала испаряется хлористый водородъ и въ очень незначительной степени вода; соляная кислота дѣлается все

\*) Журн. Р. Ф. Х. Об. 1874 (1), стр. 120.

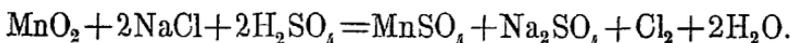
слабѣе и слабѣе, пока не достигнетъ извѣстной концентраціи, опредѣленной для каждой температуры; при дальнѣйшемъ пропусканіи концентрація раствора не мѣняется и онъ испаряется цѣликомъ. Обратное явленіе происходитъ со слабой кислотой; при испареніи ея (на холоду или при нагрѣваніи) испаряется преимущественно вода и тоже до опредѣленной концентраціи кислоты. Соляная кислота обладаетъ сильно выраженными кислотными свойствами: даже въ очень слабомъ растворѣ она дѣйствуетъ на лакмусъ, имѣетъ кислый вкусъ, соли ея съ сильными основаніями не разлагаются водой при обыкновенной температурѣ. Крѣпкая соляная кислота растворяетъ большую часть металловъ, причѣмъ получаются хлористыя соединенія этихъ металловъ, напр.: 1)  $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$ ; 2)  $\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; 3)  $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{S} + \text{FeCl}_2$ . При нагрѣваніи соляной кислоты съ перекисью марганца выдѣляется хлоръ:



Свободная соляная кислота и вообще растворы хлористыхъ металловъ даютъ съ растворомъ азотнокислаго серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) *бѣлый творожистый осадокъ хлористаго серебра* ( $\text{AgCl}$ ), растворяющійся въ амміакѣ (отличіе отъ іодистаго серебра) и синеродистомъ калиѣ и нерастворимый въ азотной кислотѣ \*). Отъ дѣйствія свѣта осадокъ этотъ принимаетъ сначала фіолетовый цвѣтъ, а затѣмъ чернѣетъ вслѣдствіе выдѣленія металлическаго серебра. Если смѣшать какое нибудь высушенное хлористое соединеніе съ двухромокислымъ калиемъ, облить въ тубулатной ретортѣ крѣпкой сѣрной кислотой и нагрѣть, то выдѣляется обильное количество буро-красныхъ паровъ *хлористаго хрома* (хлорангидрида хромовой кислоты— $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ), которые сгущаются въ темно-бурюю жидкость, окрашивающую амміакъ въ желтый цвѣтъ, вслѣдствіе образованія *хромокислаго аммонія* [ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ]



При нагрѣваніи хлористыхъ соединеній съ перекисью марганца и сѣрною кислотой выдѣляется хлоръ:



\*) Въ крѣпкихъ минеральныхъ кислотахъ и въ сѣрноватокисломъ натріѣ хлористое серебро нѣсколько растворяется.

*Азотнокислая закись ртути* [ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ] и *уксуснокислый свинец* [ $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ] въ растворахъ содержащихъ соляную кислоту или хлористыя соединенія производить осадки *хлористой ртути* ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) и *хлористаго свинца* ( $\text{PbCl}_2$ ).

**Испытаніе.** Разбавляютъ небольшое количество соляной кислоты 10 объемами воды и приливаютъ растворъ хлористаго барія: не должно быть мути и осадка даже на слѣдующій день (*отсутствіе сѣрной кислоты*). Испаряютъ 10 гр. кислоты въ платиновой чашкѣ: кислота должна улетучиться безъ остатка.

*Мышьякъ* можно обнаружить слѣдующими двумя способами:

1) къ испытываемой кислотѣ осторожно прибавляютъ немного воды, насыщенной сѣроводороднымъ газомъ. Если въ ней нѣтъ мышьяка, то между этими двумя слоями жидкости ни на холоду, ни при нагрѣваніи не должно образоваться *желтаго кольца*, даже спустя часъ времени. Реакція очень чувствительная и показываетъ съ точностью до  $\frac{1}{2000}$  % мышьяка. 2) въ пробирку вливаютъ нѣсколько к. с. испытываемой кислоты и прибавляютъ туда немного кристаллическаго хлористаго олова ( $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) и кипятятъ смѣсь. Въ случаѣ присутствія мышьяка получается буроватое окрашиваніе и бурый осадокъ (*металлическій мышьякъ*). Разбавляютъ водой 20 гр. соляной кислоты, приливаютъ до слабо-щелочной реакціи амміака, нѣсколько капель сѣрнистаго и щавелевокислаго аммонія; растворъ не долженъ позеленѣть и давать осадка (*отсутствіе тяжелыхъ металловъ*). Разбавляютъ 5 гр. кислоты 25 к. с. воды; растворъ, по приливаніи нѣсколькихъ капель роданистаго калия, не долженъ давать реакціи *на желтзо*. Разбавляютъ 20 гр. кислоты 200 к. с. воды, въ растворъ пропускаютъ сѣроводородъ въ продолженіе пяти минутъ, не должно быть осадка сѣрнистыхъ металловъ. 5 к. с. свѣжеприготовленнаго крахмального клейстера съ нѣсколькими каплями раствора іодистаго калия и разведенной сѣрной кислоты не должны посинѣть отъ прибавленія 1 к. с. разведенной соляной кислоты (*хлоръ*).

**Количественное опредѣленіе HCl** можно произвести вѣсовымъ способомъ (азотнокислымъ серебромъ) и объемнымъ (титрованіемъ щелочью); всего проще опредѣленіе производится при помощи ареометра и по удѣльному вѣсу находятъ въ прилагаемой таблицѣ соотвѣтствующее содержаніе кислоты (см. стр. 208 и 209).

Удельный вес соляной кислоты разной концентрации (Луге и Марилевский).

Уд. весъ при 15° въ безвод. простр.	по Бомбѣ.	по Гуадель.	100 вѣс. частей химически чистой кислоты содержать						1 литръ содержитъ килгр.					
			проц. НСІ	проц. 18° кисл.	проц. 19° кисл.	проц. 20° кисл.	проц. 21° кисл.	проц. 22° кисл.	НСІ	кисл. 18° Б.	кисл. 19° Б.	кисл. 20° Б.	кисл. 21° Б.	кисл. 22° Б.
1.000	0.0	0.0	0.16	0.57	0.53	0.49	0.47	0.45	0.0016	0.0057	0.0053	0.0049	0.0047	0.0045
1.005	0.7	1	1.15	4.08	3.84	3.58	3.42	3.25	0.012	0.041	0.039	0.036	0.034	0.033
1.010	1.4	2	2.14	7.60	7.14	6.66	6.36	6.04	0.022	0.077	0.072	0.067	0.064	0.061
1.015	2.1	3	3.12	11.08	10.41	9.71	9.27	8.81	0.032	0.113	0.106	0.099	0.094	0.089
1.020	2.7	4	4.13	14.67	13.79	12.86	12.27	11.67	0.042	0.150	0.141	0.131	0.125	0.119
1.025	3.4	5	5.15	18.30	17.19	16.04	15.30	14.55	0.053	0.188	0.176	0.164	0.157	0.149
1.030	4.1	6	6.15	21.85	20.53	19.16	18.27	17.38	0.064	0.225	0.212	0.197	0.188	0.179
1.035	4.7	7	7.15	25.40	23.87	22.27	21.25	20.20	0.074	0.263	0.247	0.231	0.220	0.209
1.040	5.4	8	8.16	28.99	27.24	25.42	24.25	23.06	0.085	0.302	0.283	0.264	0.252	0.240
1.045	6.0	9	9.16	32.55	30.58	28.53	27.22	25.88	0.096	0.340	0.320	0.298	0.284	0.270
1.050	6.7	10	10.17	36.14	33.95	31.68	30.22	28.74	0.107	0.380	0.357	0.333	0.317	0.302
1.055	7.4	11	11.18	39.73	37.33	34.82	33.22	31.59	0.118	0.419	0.394	0.367	0.351	0.333
1.060	8.0	12	12.19	43.32	40.70	37.97	36.23	34.44	0.129	0.459	0.431	0.403	0.384	0.365
1.065	8.7	13	13.19	46.87	44.04	41.09	39.20	37.27	0.141	0.499	0.469	0.438	0.418	0.397
1.070	9.4	14	14.17	50.35	47.31	44.14	42.11	40.04	0.152	0.539	0.506	0.472	0.451	0.428
1.075	10.0	15	15.16	53.87	50.62	47.22	45.05	42.84	0.163	0.579	0.544	0.508	0.484	0.460
1.080	10.6	16	16.15	57.39	53.92	50.31	47.99	45.63	0.174	0.620	0.582	0.543	0.518	0.493
1.085	11.2	17	17.13	60.87	57.19	53.36	50.90	48.40	0.186	0.660	0.621	0.579	0.552	0.523
1.090	11.9	18	18.11	64.35	60.47	56.41	53.82	51.17	0.197	0.701	0.659	0.615	0.587	0.578
1.095	12.4	19	19.06	67.73	63.64	59.37	56.64	53.86	0.209	0.742	0.697	0.650	0.620	0.590
1.100	13.0	20	20.01	71.11	66.81	62.33	59.46	56.54	0.220	0.782	0.735	0.686	0.654	0.622
1.105	13.6	21	20.97	74.52	70.01	65.32	62.32	59.26	0.232	0.823	0.774	0.722	0.689	0.655
1.110	14.2	22	21.92	77.89	73.19	68.28	65.14	61.94	0.243	0.865	0.812	0.758	0.723	0.687

Уд. вѣсь при $\frac{150}{40}$ въ безвод. простр.	по Бомб.	по Турдальн.	100 вѣс. частей химически-чистой кислоты содержать					1 литръ содержитъ кггр.						
			проц. НСІ	проц. 18° кисл.	проц. 19° кисл.	проц. 20° кисл.	проц. 21° кисл.	проц. 22° кисл.	НСІ	кисл. 18° Б.	кисл. 19° Б.	кисл. 20° Б.	кисл. 21° Б.	кисл. 22° Б.
1.115	14.9	23	22.86	81.23	76.32	71.21	67.93	64.60	0.255	0.906	0.851	0.794	0.757	0.719
1.120	15.4	24	23.82	84.64	79.53	74.20	70.79	67.31	0.267	0.948	0.891	0.831	0.793	0.754
1.125	16.0	25	24.78	88.06	82.74	77.19	73.64	70.02	0.278	0.991	0.931	0.868	0.828	0.788
1.130	16.5	26	25.75	91.50	85.97	80.21	76.52	72.76	0.291	1.034	0.972	0.906	0.865	0.822
1.135	17.1	27	26.70	94.88	89.15	83.18	79.34	75.45	0.303	1.077	1.011	0.944	0.901	0.856
1.140	17.7	28	27.66	98.29	92.35	86.17	82.20	78.16	0.315	1.121	1.053	0.982	0.937	0.891
1.1425	18.0		28.14	100.00	93.95	87.66	83.62	79.51	0.322	1.143	1.073	1.002	0.955	0.908
1.145	18.3	29	28.61	101.67	95.52	89.13	85.02	80.84	0.328	1.164	1.094	1.021	0.973	0.926
1.150	18.8	30	29.57	105.08	98.73	92.11	87.87	83.55	0.340	1.208	1.135	1.059	1.011	0.961
1.152	19.0		29.95	106.43	100.00	93.30	89.01	84.63	0.345	1.226	1.152	1.075	1.025	0.975
1.155	19.3	31	30.55	108.58	102.00	95.17	90.79	86.32	0.353	1.254	1.178	1.099	1.049	0.997
1.160	19.8	32	31.52	112.01	105.24	98.19	93.67	89.07	0.366	1.299	1.221	1.139	1.087	1.033
1.163	20.0		32.10	114.07	107.17	100.00	95.39	90.70	0.373	1.326	1.246	1.163	1.109	1.054
1.165	20.3	33	32.49	115.46	108.48	101.21	96.55	91.81	0.379	1.345	1.264	1.179	1.125	1.070
1.170	20.9	34	33.46	118.91	111.71	104.24	99.43	94.55	0.392	1.391	1.307	1.220	1.163	1.106
1.171	21.0		33.65	119.58	112.35	104.82	100.00	95.09	0.394	1.400	1.316	1.227	1.171	1.113
1.175	21.4	35	34.42	122.32	114.92	107.22	102.28	97.26	0.404	1.437	1.350	1.260	1.202	1.143
1.180	22.0	36	35.39	125.76	118.16	110.24	105.17	100.00	0.418	1.484	1.394	1.301	1.241	1.180
1.185	22.5	37	36.31	129.03	121.23	113.11	107.90	102.60	0.430	1.529	1.437	1.340	1.279	1.216
1.190	23.0	38	37.23	132.30	124.30	115.98	110.63	105.20	0.443	1.574	1.479	1.380	1.317	1.252
1.195	23.5	39	38.16	135.61	127.41	118.87	113.40	107.83	0.456	1.621	1.523	1.421	1.355	1.289
1.200	24.0	40	39.11	138.98	130.58	121.84	116.22	110.51	0.469	1.667	1.567	1.462	1.395	1.320

**Употребленіе.** Соляная кислота употребляется очень часто въ лабораторіяхъ, поэтому нѣтъ никакой возможности перечислить всѣ случаи, при которыхъ она примѣняется. Какъ реактивъ она служитъ почти исключительно для открытія *серебра, закиси ртути и свинца*, а также и для опредѣленія *амміака*. Кромѣ этого соляная кислота служитъ растворяющимъ средствомъ для многихъ тѣлъ (металловъ, сѣрнистыхъ металловъ, окисей, перекисей и многихъ солей). Въстѣ съ бертолетовой солью соляная кислота примѣняется для разрушенія органическихъ веществъ.

**Продажная соляная кислота.** Acidum hydrochloricum purum concentratum—хорошій препаратъ, уд. в. 1,19; вполне пригоденъ для большинства лабораторныхъ операций, содержитъ минимальное количество примѣсей. Сырая соляная кислота обыкновенно желтоватаго цвѣта и можетъ содержать: сѣрную и сѣрнистую кислоты, галюиды, фтористоводородную кислоту, мышьякъ, желѣзо и щелочи.

### 134. Спиртовой растворъ азотистокислаго этиловаго ээира.

#### Spiritus aetheris nitrosi.

**Приготовленіе.** По русской фармакопее препаратъ этотъ готовится слѣдующимъ образомъ: 12 ч. чистой азотной кислоты смѣшиваются съ 48 частями 90% виннаго спирта и смѣсь оставляется въ хорошо закупоренной стеклянкѣ въ теченіе сутокъ. Отстоявшуюся жидкость вливаютъ затѣмъ въ реторту, снабженную пріемникомъ и холодильникомъ, и перегоняютъ около половины ея объема. Перегонъ насыщается жженой магnezіею для нейтрализованія находящейся въ немъ свободной кислоты и оставляется въ соприкосновеніи съ послѣднею въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ, а затѣмъ опять перегоняется въ количествѣ приблизительно  $\frac{1}{3}$  ч. Послѣдняя разливается въ небольшія (унцовыя) стеклянки, которыя тщательно закупориваются и сохраняются въ прохладномъ мѣстѣ \*).

**Свойства.** Spiritus aetheris nitrosi представляетъ безцвѣтную жидкость, показывающую среднюю реакцію и имѣющую сладковатый, жгучій вкусъ. Ея уд. вѣсъ=0,840—0,850. При долгомъ стояніи она желтѣетъ. Съ водою, спиртомъ и ээиромъ легко смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ.

**Употребленіе.** Этотъ препаратъ, по увѣренію *I. F. Eukman'a* (*Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1883 г., стр. 576*)

\*) См. *Hager*, перев. п. р. *Аирена* и *Пелл*, 1888 г., стр. 256.

можетъ служить чувствительнѣйшимъ реактивомъ на карболовую кислоту. Если смѣшать очень слабый растворъ карболовой кислоты съ нѣсколькими каплями спиртового раствора азотистокислаго этиловаго эфира и равнымъ объемомъ (по количеству взятаго фенола) крѣпкой сѣрной кислоты, то получается *красное окрашиваніе*. Если сѣрная кислота приливается осторожно по стѣнкамъ пробирки, то она собирается на днѣ этой послѣдней подъ растворомъ карболовой кислоты и въ мѣстѣ соприкосновенія обѣихъ жидкостей образуется сначала очень узкое красное кольцо, которое при взбалтываніи становится все шире и шире. *Eujstan* увѣряетъ, что реакція еще очень явственна при разжиженіи  $\frac{1}{2.000.000}$  такъ что по чувствительности никакая реакція не можетъ сравниться съ этой послѣднею. Растворы салициловой кислоты и альбумина показываютъ ту же реакцію, что и феноль, но въ болѣе слабой степени.

### 135. Спиртъ, $C_2H_6O$ , Мол. в. 45,90.

#### Alcohol, Aethylalcohol.

**Приготовленіе.** Въ лабораторіяхъ употребляется, какъ обыкновенный продажный водный спиртъ (отъ 70 до 90%), такъ и абсолютный, который готовится слѣдующимъ образомъ: продажный спиртъ кипятятъ съ кусками негашеной извести (спиртъ не долженъ совершенно покрывать кусковъ извести) впродолженіи нѣсколькихъ часовъ и затѣмъ перегоняютъ на водяной банѣ. Если въ сосудѣ, въ которомъ производится кипяченіе спирта съ известью, прибавить немного обезвоженнаго ѣдкаго барита, то по желтой окраскѣ, которую приметъ алкоголь, можно узнать конецъ обезвоживанія его (*ѣдкій баритъ растворяется въ безводномъ алкоголь съ желтой окраской, образуя алкогольъ барія*). Для удаленія послѣднихъ слѣдовъ воды примѣняется повторная перегонка спирта надъ металлическимъ натріемъ. Безводный спиртъ жадно поглощаетъ влагу, и поэтому при перегонкѣ нужно закрывать пріемникъ хлоркальціевой трубкой.

**Свойства.** *Абсолютный спиртъ* представляетъ безцвѣтную, очень подвижную жидкость, не имѣющую почти запаха; если же онъ разбавленъ водою, то имѣетъ особенный, всѣмъ знакомый спиртный запахъ. Безводный алкоголь имѣетъ жгучій вкусъ и очень ядовитъ. Его уд. в. при  $15^{\circ}C. = 0,795$ ; онъ не замерзаетъ и кипитъ уже при  $+78,3^{\circ}C.$  при давленіи 760 мм. (вода при томъ же давленіи кипитъ только при  $100^{\circ}C.$ ). При  $-90^{\circ}$  онъ еще не затвердѣваетъ. Спиртъ легко воспламеняется и

горить голубовато-блѣднымъ пламенемъ. Онъ съ жадностью поглощаетъ влагу (на этомъ основаніи онъ и употребляется для консервированія разныхъ питательныхъ веществъ и анатомическихъ препаратовъ); съ водой, эфиромъ, хлороформомъ и глицериномъ онъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ, а съ бензиномъ только въ равныхъ объемахъ. Спиртъ растворяетъ смолы, жиры, нѣкоторыя летучія масла и многія краски, неразстворимыя въ водѣ. При смѣшеніи спирта съ водою происходитъ сжатіе. Такъ, напримѣръ, при смѣшеніи

53,9	объем.	алкоголя съ
49,8	»	воды,—объемъ смѣси будетъ

не 103,7, но только 100.

Самое большее сжатіе происходитъ при смѣшеніи 1 ч. спирта (46 вѣс. част.) съ 3 ч. воды (54 вѣс. част.). Отъ дѣйствія нѣкоторыхъ окисляющихъ веществъ спиртъ переходитъ сначала въ альдегидъ, а затѣмъ въ уксусную кислоту. Подъ вліяніемъ большинства минеральныхъ и органическихъ кислотъ алкоголь превращается въ соотвѣтствующіе эфиры. Такъ, напримѣръ, при насыщеніи абсолютнаго спирта сухимъ хлористымъ водородомъ, образуется, послѣ долгаго стоянія и нагрѣванія жидкости до кипѣнія, *хлористый этилъ* ( $C_2H_5Cl$ ); при смѣшеніи сильно охлажденныхъ: безводной азотной кислоты съ абсолютнымъ спиртомъ образуется *азотнокислый этилъ* ( $C_2H_5NO_3$ ) и т. д.

**Испытаніе.** Чистый спиртъ долженъ быть совершенно безцвѣтнымъ, улетучиваться безъ остатка и не содержать примѣсей альдегида и сивушныхъ маселъ. *Годфруа* (*Comptes rendus*, 1888) даетъ слѣдующіе простые способы открытія въ алкогольѣ альдегида и сивушныхъ маселъ.

1) *Проба на присутствіе альдегида* \*). 6—7 к. с. изслѣдуемаго алкоголя смѣшиваются съ одною каплею кристаллизующагося бензола и равнымъ объемомъ крѣпкой сѣрной кислоты и сильно взбалтываются. Въ присутствіи альдегида алкоголь окрашивается въ *темно-бурый* или *черный цветъ*, смотря по количеству примѣшаннаго альдегида, между тѣмъ какъ чистый алкоголь становится только *розоватымъ*; такимъ путемъ можно открыть 0,000001 ч. альдегида.

\*) *Альдегидъ* открывається также слѣдующими двумя очень употребительными способами: а) къ 10 к. с. спирта въ пробиркѣ приливаютъ 0,5 к. с. воды и 1 к. с. 10% свѣжеприготовленнаго воднаго раствора солянокислаго мета-фенилсиданина; послѣ часоваго стоянія (въ случаѣ присутствія альдегида) появляется окраска; б) къ 10 к. с. безводнаго спирта приливаютъ 1 к. с. воды и 5 капель раствора азотнокислаго серебра (*Толменъ* для этой цѣли предлагаетъ слѣдующій растворъ: 1 часть  $AgNO_3$ , 1 ч.  $NaOH$ , 10 ч. амміака и 10 ч. воды); при слабомъ нагрѣваніи жидкость не должна мутиться или окраситься.

2) *Проба на сивушные масла.* Спиртъ, въ которомъ нельзя было открыть альдегида только-что описаннымъ способомъ, нагрѣваютъ до кипѣнія и оставляютъ на 2—3 минуты въ покоѣ. Если въ алкогольѣ содержатся сивушные масла, то, по прошествіи этого времени, онъ показываетъ *темно-бурое окрашиваніе* и *зеленоватую флуоресценцію*, между тѣмъ какъ чистый алкоголь остается *слабо-желтоватымъ* (Записки Императ. Русск. Т. О., С.-Пб. 1888 г., вып. 12, стр. 145).

По *Torissenu* (Bull. Acad. Belg.) проба на сивушные масла производится слѣдующимъ образомъ. Къ 10 к. с. испытуемаго спирта прибавляютъ 10 капель безцвѣтнаго анилина и 4—5 капель соляной кислоты, на половину разведенной водою; если взболтать смѣсь, то въ присутствіи сивушнаго масла появляется *красное окрашиваніе*. Этимъ способомъ можно открыть даже 2 капли сивушнаго масла въ 100 к. с. спирта.

*Savalle* совѣтуетъ нагрѣть испытуемый спиртъ съ равнымъ объемомъ чистой крѣпкой  $H_2SO_4$  и нагрѣть смѣсь до кипѣнія. По охлажденіи жидкость принимаетъ болѣе или менѣе темное окрашиваніе, смотря по количеству сивушныхъ маселъ, содержащихся въ изслѣдуемомъ алкогольѣ.

Въ «Gazetta Chimica» предлагается для опредѣленія сивушнаго масла въ спиртѣ взболтать 5 об. его съ 6—7 объемами воды и небольшимъ количествомъ хлороформа. Послѣдній растворяетъ сивушные масла и собирается на поверхности жидкости въ видѣ отдѣльнаго слоя, который осторожно сливается въ фарфоровую или платиновую чашечку. При нагрѣваніи этой послѣдней хлороформъ улетучивается, а бывшее въ спиртѣ сивушное масло узнается по своему характерному запаху. Такимъ образомъ обнаруживается даже  $\frac{1}{2}\%$  сивушнаго масла въ спиртѣ \*).

Чистый спиртъ не долженъ мѣнять цвѣта красной или синей лакмусовой бумаги.

Для обнаруженія *постороннихъ органическихъ примѣсей* въ спиртѣ приливаютъ къ 10 к. с. испытуемаго спирта 1 к. с. раствора марганцовокислаго калия, цвѣтъ жидкости не долженъ измѣниться впродолженіи 20 минутъ. Присутствіе *фурфурола* въ спиртѣ открываютъ слѣд. образомъ: къ 10 к. с. спирта приливаютъ 10 капель анилиноваго масла и 2—3 капли соляной кислоты; жидкость, въ случаѣ присутствія *фурфурола*, *окрашивается въ болѣе или менѣе сильный красный цвѣтъ*.

\*) Подроб. объ опред. сивушнаго масла см.:  
*Fresenius*: Z. f. a. Chemie 1882 г., 455 стр.  
 »   »   »   »   »   1883 » 125 »  
 »   »   »   »   »   1887 » 374 »

Присутствіе *воды* въ спиртѣ обыкновенно узнается по уд. вѣсу. Минимальнѣйшіе слѣды воды въ спиртѣ можно открыть помощью обезвоженнаго мѣднаго купороса (бѣлый цвѣтъ послѣдняго не долженъ перейти въ синий) или растворомъ въ безводномъ алкогольѣ или хлороформѣ жидкаго параффина \*) (испытываемый спиртъ не долженъ мутиться).

Количественное опредѣленіе спирта производится при помощи спеціальнаго ареометра—спиртомѣра, который непосредственно показываетъ сколько объемовъ безводнаго спирта содержится въ извѣстномъ объемѣ воднаго спирта (спиртомѣръ *Траллеса*) или же сколько процентовъ по вѣсу безводнаго спирта находится въ данномъ вѣсѣ воднаго спирта (спиртомѣръ *Рихтера*). Опредѣленія крѣпости спирта, конечно, должны совершаться при той температурѣ, для которой спиртомѣръ градуированъ. Въ Россіи приняты спиртомѣръ *Траллеса*, онъ снабженъ термометромъ и по особымъ таблицамъ легко привести наблюденную крѣпость спирта къ истинной.

Удѣльный вѣсъ и содержаніе воднаго алкоголя въ объемныхъ процентахъ при 15.56°. Вода=0.9991 (*Траллесъ*).

Объем. проц. алкоголя	Уд. вѣсъ.	Объем. проц. алкоголя	Уд. вѣсъ.	Объем. проц. алкоголя	Уд. вѣсъ	Объем. проц. алкоголя	Уд. вѣсъ.
1	9976	26	9689	51	9315	76	8739
2	9961	27	9679	52	9295	77	8712
3	9947	28	9668	53	9255	78	8685
4	9933	29	9657	54	9254	79	8658
5	9919	30	9646	55	9234	80	8631
6	9906	31	9634	56	9213	81	8603
7	9893	32	9622	57	9192	82	8575
8	9881	33	9609	58	9170	83	8547
9	9869	34	9596	59	9148	84	8518
10	9857	35	9583	60	9126	85	8488
11	9845	36	9570	61	9104	86	8458
12	9834	37	9559	62	9082	87	8428
13	9823	38	9541	63	9059	88	8397
14	9812	39	9526	64	9036	89	8365
15	9802	40	9510	65	9013	90	8332
16	9791	41	9494	66	8989	91	8299
17	9781	42	9478	67	8965	92	8265
18	9771	43	9461	68	8941	93	8230
19	9761	44	9444	69	8917	94	8194
20	9751	45	9427	70	8892	95	8157
21	9741	46	9409	71	8867	96	8118
22	9731	47	9391	72	8842	97	8077
23	9720	48	9373	73	8817	98	8034
24	9710	49	9354	74	8791	99	7988
25	9700	50	9335	75	8765	100	7939

\*) См. *Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie* 1886, стр. 549.

Удѣльный вѣсъ воднаго алкоголя при различныхъ температурахъ (*Менделѣевъ*).

Вѣсовой проц. алкоголя	Объемный вѣсъ воднаго алкоголя (вода при 4° Ц. = 1)			
	при 0° Ц.	при 10° Ц.	при 20° Ц.	при 30° Ц.
0	0.99988	0.99975	0.99831	0.99579
5	0.99135	0.99113	0.98945	0.98680
10	0.98493	0.98409	0.98195	0.97892
15	0.97995	0.97816	0.97527	0.97142
20	0.97566	0.97263	0.96877	0.96413
25	0.97115	0.96672	0.96185	0.95628
30	0.96540	0.95998	0.95403	0.94751
35	0.95784	0.95174	0.94514	0.93813
40	0.94939	0.94255	0.93511	0.92787
45	0.93977	0.93254	0.92493	0.91710
50	0.92940	0.92182	0.91400	0.90577
55	0.91848	0.91074	0.90275	0.89456
60	0.90742	0.89944	0.89129	0.88304
65	0.89595	0.88790	0.87961	0.87125
70	0.88420	0.87613	0.86781	0.85925
75	0.87245	0.86427	0.85580	0.84719
80	0.86035	0.85215	0.84366	0.83483
85	0.84789	0.83967	0.83115	0.82232
90	0.83482	0.82665	0.81801	0.80916
95	0.82119	0.81291	0.80433	0.79553
100	0.80625	0.79788	0.78945	0.78096

**Употребленіе.** Спиртъ употребляется очень часто какъ растворитель (онъ растворяетъ смолы и многіе жиры). Онъ служитъ также для очищенія ѣдкаго кали и натра, для приготовления іодной тинктуры и для отдѣленія однихъ тѣлъ отъ другихъ. Такъ, напримѣръ, на *растворимости углекислой соли цезія въ спиртъ и нерастворимости соли рубидія основанъ способъ раздѣленія этихъ двухъ металловъ*. Далѣе извѣстно, что *хлористый и азотнокислый литій растворимы въ спиртъ*; этимъ пользуются для отдѣленія литія отъ остальныхъ щелочныхъ металловъ. Такимъ же образомъ отдѣляется *хлористый стронцій* (растворимый въ спиртѣ) отъ *хлористаго барія* (нерастворимаго въ немъ).

Нѣкоторыя химическія соединенія придаютъ пламени зажженнаго спирта особый характерный цвѣтъ. Такъ, напримѣръ, *соли калия* (лучше всего КСl) окрашиваютъ пламя алкоголя въ *фіолетовый цвѣтъ*, соли натрія—въ *яркій желтый цвѣтъ*, соли стронція—въ *карминово-красный*, соли барія—въ *зелено-вато-желтый*, а соли кальція—въ *оранжевый цвѣтъ*. Отъ борной кислоты пламя горящаго алкоголя окрашивается въ *красивый зеленый цвѣтъ* (см. бура). Этими свойствами спирта

и пользуются для опредѣленія присутствія калия, натрія, барія, стронція и т. д.

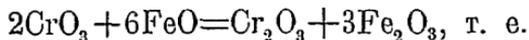
Спиртомъ очень часто пользуются для экстрагирования. *Otto* (*Anleitung zur Ausmittelung der Gifte*, Braunschweig 1884, стр. 105) замѣчаетъ, что обыкновенный продажный спиртъ сплошь и рядомъ содержитъ незначительные слѣды алкалоидовъ и поэтому при судебномедицинскихъ анализахъ необходимо его раза два перегнать въ присутствіи нѣкотораго количества винной кислоты, которая удерживаетъ основанія. По *Вальтеру* сырой спиртъ можетъ быть очищенъ для лабораторныхъ цѣлей слѣдующимъ образомъ: къ спирту приливаютъ слабого раствора марганцовокислаго калия до тѣхъ поръ, пока не появится исчезающее *слабо-красное окрашивание*, затѣмъ онъ отстаивается впродолженіи часа и фильтруется. Къ фильтрату прибавляютъ немного углекислаго кальція и затѣмъ подвергаютъ его чрезвычайно медленной перегонкѣ такъ чтобы въ теченіе 20 минутъ перегонялось не болѣе 50 к. с. Дистиллятъ по временамъ испытываютъ, беря 10 к. с. его и нагрѣвая ихъ съ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали; если послѣ получасоваго стоянія нагрѣтой жидкости не появится желтой окраски, то послѣдующій дистиллятъ нужно считать за хорошей спиртъ.

### 136. Сплавъ Дитмара.

**Приготовленіе.** Сплавляютъ 6 ч. углекислаго калия съ 9 ч. углекислаго натрія, сплавъ выливается на вычищенную желѣзную плиту и, послѣ охлажденія, измельчается въ порошокъ. 3 ч. этого порошка смѣшиваются съ 2 ч. толченой плавленой буры; смѣсь сплавляется въ платиновомъ тиглѣ или чашкѣ, охлаждается въ эксикаторѣ и превращается въ порошокъ. Полученный порошокъ гигроскопиченъ, почему его хранятъ въ банкѣ съ притертой пробкой.

**Употребленіе.** Сплавъ *Дитмара* примѣняется главнымъ образомъ при анализѣ веществъ, нерастворимыхъ въ кислотахъ и содержащихъ одновременно кремневую кислоту и хромъ, поэтому этотъ сплавъ незамѣнимъ при анализѣ хромистаго желѣзняка, который содержитъ отъ 35 до 50% окиси хрома и 5—15% кремневой кислоты. Анализъ хромистаго желѣзняка производится слѣдующимъ образомъ: Берутъ 0,5 ч. испытуемаго вещества въ видѣ мельчайшаго порошка (растертаго въ агатовой ступкѣ) и сплавляютъ въ платиновой чашкѣ съ десятикратнымъ по вѣсу количествомъ сплава *Дитмара*. Послѣ полного сплавленія (приблизительно черезъ  $\frac{3}{4}$ —1 часа) сплавъ растворяется въ водѣ, подкисленной сѣрной кислотой. Къ полу-

ченному желтому раствору приливают избыток раствора соли *Мора*  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  или желѣзнаго купороса съ точно определеннымъ содержаніемъ желѣза. Избытокъ соли *Мора* титруютъ хамелеономъ, титръ котораго точно установленъ. Вытя найденный титрованіемъ излишекъ желѣза, мы найдемъ количество желѣза, окисленное хромовой кислотой; умноживъ это количество на 0,3103, получимъ содержаніе хрома въ навѣскѣ. Реакція происходитъ согласно слѣдующему уравненію:

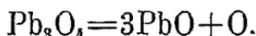


3 части желѣза (ат. в. 168) соотвѣтствуютъ 1 части хрома (52,14) или 1 часть желѣза соотвѣтствуетъ  $\frac{52,14}{168} = 0,3103$  ч. хрома.

### 137. Сурикъ, $\text{Pb}_3\text{O}_4 = 2\text{PbO} + \text{PbO}_2$ , Мол. в. 683,04.

**Приготовленіе.** Сурикъ получаютъ, нагревая долгое время на воздухѣ аморфную желтую окись свинца до температуры ея плавленія ( $400^\circ$ ). Въ практикѣ онъ готовится въ значительномъ количествѣ, лабораторнымъ же путемъ очень рѣдко, поэтому при химическихъ изслѣдованіяхъ употребляется большею частью продажный сурикъ.

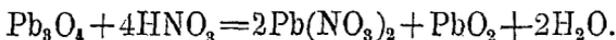
**Свойства.** Сурикъ представляетъ тяжелый ярко-красный порошокъ, темнѣющій при сильномъ накаливаніи, причемъ онъ распадается на окись свинца и кислородъ:



При нагреваніи съ соляной кислотой выдѣляется *хлоръ*:



Отъ дѣйствія азотной кислоты на сурикъ образуется  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и выдѣляется въ нерастворимомъ видѣ *бурая перекись свинца* ( $\text{PbO}_2$ ):



**Испытаніе.** Продажный сурикъ содержитъ очень часто въ видѣ механической примѣси: жженный кирпичъ, красную охру, тяжелый шпатель, глину, песокъ и т. п. Для открытія присутствія постороннихъ веществъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Сурикъ нагревается сначала въ слабой азотной кислотѣ; при этомъ, какъ уже было сказано выше, окись свинца переходитъ въ растворъ, а перекись свинца остается нерастворен-

ной. Остатокъ, нерастворившійся въ азотной кислотѣ, нагревается съ щавелевой кислотой, растворяющей перекись свинца. Если же при этомъ получается красный нерастворимый порошокъ, то сурикъ содержитъ примѣсь толченаго кирпича, окиси желѣза и т. п.

Для того, чтобы открыть *красную охру*, варятъ сурикъ съ соляной кислотой, разбавляютъ растворъ водою и отфильтровываютъ его. Когда все это сдѣлано, приливаютъ затѣмъ къ одной части свѣтлаго фильтрата растворъ желтой кровяной соли, а къ другой части фѣдкѣй кали въ избыткѣ. Если первая смѣсь даетъ *темно-голубой*, а вторая *бурыи* осадокъ, то сурикъ подмѣшанъ *красной охрой*.

**Употребленіе.** Если къ раствору соли закиси марганца, не содержащаго хлора, прибавить немного сурика и чистой азотной кислоты и прокипятить смѣсь, то жидкость окрашивается въ яркій *фіолетовый цвѣтъ* вслѣдствіе образованія *марганцовой кислоты*. Присутствіе хлора и хлористыхъ соединений вредитъ реакціи, такъ какъ они раскисляютъ марганцовую кислоту (см. также свойства и употребленіе перекиси свинца).

**Продажный сурикъ** см. Испытаніе. Специальные препараты для лабораторій сравнительно чисты.

### 138. Сурьянокислый калий (зернистый), пиросурьянокислый калий, $K_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ , Мол. в. 538,74.

#### Kalium stibicum.

**Приготовленіе.** Зернистый или пиросурьянокислый калий получается прокаливаніемъ въ тигль смѣси изъ равныхъ частей толченаго рвотнаго камня [ $2C_4H_4KSbO_7 + H_2O$ ] и селитры ( $KNO_3$ ). Прокаленная масса выщелачивается теплой водою и полученный растворъ процеживается и выпаривается. Черезъ нѣсколько дней изъ сгущенной жидкости выдѣляется тѣстообразная масса, которая разбавляется тройнымъ количествомъ воды и размѣшивается стеклянной палочкой для того, чтобы она превратилась въ мелкій зернистый порошокъ. Послѣдній промывается нѣсколько разъ горячей водою до прекращенія щелочной реакціи, а затѣмъ высушивается на фильтровальной бумагѣ. Лучше всего употреблять свѣжеприготовленный растворъ, потому что при долгомъ стояніи онъ разлагается.

**Свойства и испытаніе.** Пиросурьянокислый калий очень трудно растворяется въ водѣ: 1 ч. его требуетъ 90 ч. кипящей и

250 ч. холодной воды. Чистая соль должна давать прозрачный растворъ, *имлющій среднюю реакцію*, и не давать осадка съ хлористымъ калиемъ или хлористымъ аммоніемъ.

При прибавленіи къ раствору пиросурьмянокислаго калия (1:250) равнаго объема сѣрной кислоты и осторожномъ приливаніи раствора желѣзнаго купороса не должно получиться окрашеннаго кольца.

**Количественное опредѣленіе см.** *Fresenius: Quantitative Analyse*, 6. Aufl., 1, стр. 354.

**Употребленіе.** Пиросурьмянокислый калий считается единственнымъ хорошимъ реактивомъ для опредѣленія натрія. Въ *среднихъ и слабо-щелочныхъ крепкихъ* растворахъ солей натрія онъ даетъ *бѣлый кристаллическій осадокъ пиросурьмянокислаго натрія*:  $2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = \text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 2\text{KCl}$ . Изъ слабыхъ растворовъ осадокъ выдѣляется очень медленно, иногда только черезъ 12—20 часовъ послѣ прибавленія реактива. Появленіе осадка ускоряется, если производить реакцію на часовомъ стеклѣ и потереть смоченныя жидкостью стѣнки сосуда стеклянною палочкою; прежде всего онъ появляется въ потертыхъ мѣстахъ часоваго стекла, а затѣмъ уже собирается на днѣ его въ видѣ кристаллическаго порошка. Присутствіе кислотъ или большого количества солей калия вредитъ реакціи. Избытокъ щелочей также мѣшаетъ реакціи.

**Продажный пиросурьмянокислый калий** содержитъ большею частью примѣсь селитры.

### 139. Сѣрная кислота, $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Мол. в. 97,82.

#### Acidum sulfuricum.

**Приготовленіе.** Въ лабораторіяхъ употребляются: 1) продажная крѣпкая, такъ-называемая *англійская сѣрная кислота*, 2) дымящаяся сѣрная кислота, такъ-называемое *нордлаузенское купоросное масло*, 3) химически-чистая концентрированная кислота и 4) разведенная сѣрная кислота.

а) *Химически-чистая крѣпкая сѣрная кислота* получается слѣдующимъ образомъ: 1) 1000 ч. продажной англійской кислоты нагрѣваютъ въ фарфоровой или платиновой чашкѣ съ 3 ч. сѣрнокислаго аммонія (для удаленія окисловъ азота) до тѣхъ поръ, пока не начнутъ выдѣляться въ большомъ количествѣ кислые пары (работа ведется подъ сильной тягой). По охлажденіи прибавляютъ въ чашку 4—5 ч. крупно-истолчен-

ной перекиси марганца (для превращенія мышьяковистой кислоты въ мышьяковую) и нагрѣваютъ смѣсь, при постоянномъ размѣшиваніи стеклянною палочкою, до кипѣнія. Кислотѣ даютъ остыть, а затѣмъ ее сливаютъ въ реторту, которую наполняютъ только до половины и затѣмъ начинаютъ перегонять кислоту. Когда перегнано будетъ приблизительно 10—15 ч., мѣняютъ приемникъ и дистиллируютъ  $\frac{3}{4}$  содержимаго реторты. Для полного освобожденія  $H_2SO_4$  отъ окисловъ азота слѣдуетъ, согласно указаніямъ Менделѣева, нагрѣть ее съ углемъ, который превращаетъ эти окислы въ улетучивающіеся газы. Освободить сѣрную кислоту отъ примѣшаннаго къ ней мышьяка можно также по *Rudolf'у Wagner'у* посредствомъ сѣрнистаго натрія ( $Na_2S$ ) или сѣрноватистоокислаго натрія ( $Na_2S_2O_3$ ). II) Смѣшиваютъ 1 ч. англійской  $H_2SO_4$  съ 4 ч.  $H_2O$ . Жидкость нагрѣваютъ до  $70^\circ C$ . и туда пропускаютъ  $H_2S$ , послѣ чего ее оставляютъ на нѣсколько дней въ покоѣ, затѣмъ сливаютъ прозрачный растворъ съ образовавшагося осадка и перегоняютъ его въ ретортѣ. Полученная такимъ образомъ кислота настолько чиста, что въ большинствѣ случаевъ прямо можетъ быть употреблена въ дѣло.

в) *Слабая сѣрная кислота* готовится слѣдующимъ образомъ: къ 5 ч. дистиллированной воды прибавляютъ небольшими порціями 1 ч. очищенной англійской кислоты (а не обратно). Смѣшиваніе производится въ фарфоровой или платиновой чашкѣ, которая должна быть охлаждена, потому что жидкость сильно разогрѣвается.

**Свойства.** Чистая сѣрная кислота представляетъ безцвѣтную, очень ѣдкую, прозрачную жидкость, не имѣющую никакого запаха. Сѣрная кислота смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ, причемъ происходитъ большое выдѣленіе тепла и сжатіе; такъ, напр., при смѣшеніи 50-ти объемовъ сѣрной кислоты съ 50 объемами воды получается 97,1 объемовъ вмѣсто 100. Сѣрная кислота можетъ, нѣсколько разлагаясь, перегоняться (ея темп. кипѣнія  $338^\circ$ ), и перегоняющаяся кислота содержитъ 98,7%  $H_2SO_4$ . Ниже  $0^\circ$  сѣрная кислота затвердѣваетъ въ кристаллическую массу, которая плавится при  $10,5^\circ$ . Сѣрная кислота съ жадностью поглощаетъ влагу и часто употребляется въ качествѣ осушающаго вещества; помѣщенная въ замкнутое пространство сѣрная кислота вполне высушиваетъ его; влажный газъ, пропущенный черезъ сѣрную кислоту теряетъ влагу и выходитъ совершенно сухимъ. Этимъ свойствомъ сѣрной кислоты объясняется обугливающее дѣйствіе ея на

органическія вещества, которыя отдають сѣрной кислотѣ кислородъ и водородъ въ видѣ воды, причемъ углеродъ частью выдѣляется какъ таковой, частью въ видѣ богатаго углеродомъ органическаго вещества.

Открыть присутствіе сѣрной кислоты можно: 1) помощью растворовъ *ѣдкаго, хлористаго и азотнокислаго барія* (причемъ получается нерастворимый въ водѣ и кислотахъ осадокъ *сѣрнокислаго барія*; подробн. см. хлористый барій) и 2) помощью *уксуснокислаго свинца*, выдѣляющаго въ растворахъ свободной сѣрной кислоты и сѣрнокислыхъ солей *бѣлый тяжельный осадокъ сѣрнокислаго свинца* ( $PbSO_4$ ), вполне растворимый въ горячей крѣпкой соляной кислотѣ и трудно растворимый въ разведенной азотной кислотѣ.

**Испытаніе.** Чистая сѣрная кислота должна быть вполне безцвѣтна. Если же она окрашена въ черный цвѣтъ, то это доказываетъ, что въ ней содержатся органическія вещества. Она должна улетучиваться безъ остатка при нагрѣваніи въ платиновой чашкѣ, не давать мути отъ раствора *азотнокислаго серебра* (отсутствіе  $Cl$  и  $HCl$ ) и не окрашиваться въ синій цвѣтъ отъ прибавленія дифениламина (*отсутствіе азотной кислоты*), должна нѣкоторое время сохранять окраску отъ одной капли  $\frac{1}{10}$ -нормальнаго раствора хамелеона; для обнаруживанія *примѣси свинца* приливають къ кислотѣ пятерной объемъ абсолютнаго спирта: жидкость, даже послѣ долгаго стоянія, не должна мутиться. Присутствіе *металловъ* легко открывается при нейтрализаціи сѣрной кислоты и прибавленіи сѣрнистаго и щавелевокислаго аммонія и при пропусканіи въ разведенную кислоту сѣрводорода. Присутствіе *мыльяка* узнается при помощи аппарата *Марша* (испытуемую сѣрную кислоту нужно предварительно разбавить). *Амміакъ* узнается несслеровымъ реактивомъ, причемъ необходимо предварительно нейтрализовать кислоту.

Для испытанія дымящейся сѣрной кислоты, примѣняемой при анализѣ азота по *Кьельдалю*, нужно взять 20 гр. кислоты, прилить къ нимъ 3—4 капли слабаго раствора индиго \*) и 20 к. с. воды: кислота должна спустя нѣсколько минутъ окраситься въ *синій цвѣтъ*. Крѣпость кислоты узнается при помощи ареометра и таблицы *Луни* и *Ислеръ*.

\*) 1 объемъ индиговаго раствора (см. послѣдній) разбавляется 10 об. воды.

Сѣрная кислота (Дунге и Ислеръ).

Уд. вѣсъ при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ въ безв. простр.	по Бомбѣ.	по Траделъ.	100 вѣс. частей химически- чистой кислоты содержатъ				1 литръ химически-чистой ки- слоты содержитъ кгр.			
			проц. SO <sup>3</sup>	проц. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	проц. 60° кисл.	проц. 50° кисл.	SO <sup>3</sup>	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	60° кисл.	50° кисл.
1.000	0	0	0.07	0.09	0.12	0.14	0.001	0.001	0.001	0.001
1.005	0.7	1	0.68	0.83	1.06	1.33	0.007	0.008	0.011	0.013
1.010	1.4	2	1.28	1.57	2.01	2.51	0.013	0.016	0.020	0.025
1.015	2.1	3	1.88	2.30	2.95	3.68	0.019	0.023	0.030	0.037
1.020	2.7	4	2.47	3.03	3.88	4.85	0.025	0.031	0.040	0.050
1.025	3.4	5	3.07	3.76	4.82	6.02	0.032	0.039	0.049	0.062
1.030	4.1	6	3.67	4.49	5.78	7.18	0.038	0.046	0.059	0.074
1.035	4.7	7	4.27	5.23	6.73	8.37	0.044	0.054	0.070	0.087
1.040	5.4	8	4.87	5.96	7.64	9.54	0.051	0.062	0.079	0.099
1.045	6.0	9	5.45	6.67	8.55	10.67	0.057	0.071	0.089	0.112
1.050	6.7	10	6.02	7.37	9.44	11.79	0.063	0.077	0.099	0.124
1.055	7.4	11	6.59	8.07	10.34	12.91	0.070	0.085	0.109	0.136
1.060	8.0	12	7.16	8.77	11.24	14.03	0.076	0.093	0.119	0.149
1.065	8.7	13	7.73	9.47	12.14	15.15	0.082	0.102	0.129	0.161
1.070	9.4	14	8.32	10.19	13.05	16.30	0.089	0.109	0.140	0.174
1.075	10.0	15	8.90	10.90	13.96	17.44	0.096	0.117	0.150	0.188
1.080	10.6	16	9.47	11.60	14.87	18.56	0.103	0.125	0.161	0.201
1.085	11.2	17	10.04	12.30	15.76	19.68	0.109	0.133	0.171	0.213
1.090	11.9	18	10.60	12.99	16.65	20.78	0.116	0.142	0.181	0.227
1.095	12.4	19	11.16	13.67	17.52	21.87	0.122	0.150	0.192	0.240
1.100	13.0	20	11.71	14.35	18.39	22.96	0.129	0.158	0.202	0.253
1.105	13.6	21	12.27	15.03	19.26	24.05	0.136	0.166	0.212	0.265
1.110	14.2	22	12.82	15.71	20.13	25.14	0.143	0.175	0.223	0.279
1.115	14.9	23	13.36	16.36	20.96	26.18	0.149	0.183	0.234	0.292
1.120	15.4	24	13.89	17.01	21.80	27.22	0.156	0.191	0.245	0.305
1.125	16.0	25	14.42	17.66	22.63	28.26	0.162	0.199	0.255	0.318
1.130	16.5	26	14.95	18.31	23.47	29.30	0.169	0.207	0.265	0.331
1.135	17.1	27	15.48	18.96	24.29	30.34	0.176	0.215	0.276	0.344
1.140	17.7	28	16.01	19.61	25.13	31.38	0.183	0.223	0.287	0.358
1.145	18.3	29	16.54	20.26	25.96	32.42	0.189	0.231	0.297	0.371
1.150	18.8	30	17.07	20.91	26.79	33.46	0.196	0.239	0.308	0.385
1.155	19.3	31	17.59	21.55	27.61	34.48	0.203	0.248	0.319	0.398
1.160	19.8	32	18.11	22.19	28.43	35.50	0.210	0.257	0.330	0.412
1.165	20.3	33	18.64	22.83	29.25	36.53	0.217	0.266	0.341	0.426
1.170	20.9	34	19.16	23.47	30.07	37.55	0.224	0.275	0.352	0.439
1.175	21.4	35	19.69	24.12	30.90	38.59	0.231	0.283	0.363	0.453
1.180	22.0	36	20.21	24.76	31.73	39.62	0.238	0.292	0.374	0.467
1.185	22.5	37	20.73	25.40	32.55	40.64	0.246	0.301	0.386	0.481
1.190	23.0	38	21.26	26.04	33.37	41.66	0.253	0.310	0.397	0.496
1.195	23.5	39	21.78	26.68	34.19	42.69	0.260	0.319	0.409	0.511
1.200	24.0	40	22.30	27.32	35.01	43.71	0.268	0.328	0.420	0.525
1.205	24.5	41	22.82	27.95	35.83	44.72	0.275	0.337	0.432	0.539
1.210	25.0	42	23.33	28.58	36.66	45.73	0.282	0.346	0.444	0.553
1.215	25.5	43	23.84	29.21	37.45	46.74	0.290	0.355	0.455	0.568
1.220	26.0	44	24.36	29.84	38.23	47.74	0.297	0.364	0.466	0.583
1.225	26.4	45	24.88	30.48	39.05	48.77	0.305	0.373	0.478	0.598
1.230	26.9	46	25.39	31.11	39.86	49.78	0.312	0.382	0.490	0.612
1.235	27.4	47	25.88	31.70	40.61	50.72	0.320	0.391	0.502	0.626
1.240	27.9	48	26.35	32.28	41.37	51.65	0.327	0.400	0.513	0.640
1.245	28.4	49	26.83	32.86	42.11	52.58	0.334	0.409	0.524	0.655
1.250	28.8	50	27.29	33.43	42.84	53.49	0.341	0.418	0.535	0.669
1.255	29.3	51	27.76	34.00	43.57	54.40	0.348	0.426	0.547	0.683

Уд. вѣсь при $\frac{15^0}{40}$ въ безв. простр.	по Бомбѣ	по Туалдель.	100 вѣс. частей химически- чистой кислоты содержать				1 литръ химически-чистой ки- слоты содержитъ калгр.			
			проц. SO <sup>3</sup>	проц. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	проц. 60 <sup>0</sup> кисл.	проц. 50 <sup>0</sup> кисл.	SO <sup>3</sup>	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	60 <sup>0</sup> кисл.	50 <sup>0</sup> кисл.
1.260	29.7	52	28.22	34.57	44.30	55.31	0.356	0.435	0.558	0.697
1.265	30.2	53	28.69	35.14	45.03	56.22	0.363	0.444	0.570	0.711
1.270	30.6	54	29.15	35.71	45.76	57.14	0.370	0.454	0.581	0.725
1.275	31.1	55	29.62	36.29	46.50	58.06	0.377	0.462	0.593	0.740
1.280	31.5	56	30.10	36.87	47.24	58.99	0.385	0.472	0.605	0.755
1.285	32.0	57	30.57	37.45	47.99	59.92	0.393	0.481	0.617	0.770
1.290	32.4	58	31.04	38.03	48.73	60.85	0.400	0.490	0.629	0.785
1.295	32.8	59	31.52	38.61	49.47	61.78	0.408	0.500	0.641	0.800
1.300	33.3	60	31.99	39.19	50.21	62.70	0.416	0.510	0.653	0.815
1.305	33.7	61	32.46	39.77	50.96	63.63	0.424	0.519	0.665	0.830
1.310	34.2	62	32.94	40.35	51.71	64.56	0.432	0.529	0.677	0.845
1.315	34.6	63	33.41	40.93	52.45	65.45	0.439	0.538	0.689	0.860
1.320	35.0	64	33.88	41.50	53.18	66.40	0.447	0.548	0.702	0.876
1.325	35.4	65	34.35	42.08	53.92	67.33	0.455	0.557	0.714	0.892
1.330	35.8	66	34.80	42.66	54.67	68.26	0.462	0.567	0.727	0.908
1.335	36.2	67	35.27	43.20	55.36	69.12	0.471	0.577	0.739	0.923
1.340	36.6	68	35.71	43.74	56.05	69.98	0.479	0.586	0.751	0.938
1.345	37.0	69	36.14	44.28	56.74	70.85	0.486	0.596	0.763	0.953
1.350	37.4	70	36.58	44.82	57.43	71.71	0.494	0.605	0.775	0.968
1.355	37.8	71	37.02	45.35	58.11	72.56	0.502	0.614	0.787	0.983
1.360	38.2	72	37.45	45.88	58.79	73.41	0.509	0.624	0.800	0.998
1.365	38.6	73	37.89	46.41	59.48	74.26	0.517	0.633	0.812	1.010
1.370	39.0	74	38.32	46.94	60.15	75.10	0.525	0.643	0.824	1.020
1.375	39.4	75	38.75	47.47	60.83	75.95	0.533	0.653	0.836	1.044
1.380	39.8	76	39.18	48.00	61.51	76.80	0.541	0.662	0.849	1.069
1.385	40.1	77	39.62	48.53	62.19	77.65	0.549	0.672	0.861	1.075
1.390	40.5	78	40.05	49.06	62.87	78.50	0.557	0.682	0.873	1.091
1.395	40.8	79	40.48	49.59	63.55	79.34	0.564	0.692	0.886	1.107
1.400	41.2	80	40.91	50.11	64.21	80.18	0.573	0.702	0.899	1.123
1.405	41.6	81	41.33	50.63	64.88	81.01	0.581	0.711	0.912	1.138
1.410	42.0	82	41.76	51.15	65.55	81.86	0.589	0.721	0.924	1.154
1.415	42.3	83	42.17	51.66	66.21	82.66	0.597	0.730	0.937	1.170
1.420	42.7	84	42.57	52.15	66.82	83.44	0.604	0.740	0.949	1.185
1.425	43.1	85	42.96	52.63	67.44	84.21	0.612	0.750	0.961	1.200
1.430	43.4	86	43.36	53.11	68.06	84.98	0.620	0.759	0.973	1.215
1.435	43.8	87	43.75	53.59	68.68	85.74	0.628	0.769	0.986	1.230
1.440	44.1	88	44.14	54.07	69.29	86.51	0.636	0.779	0.998	1.246
1.445	44.4	89	44.53	54.55	69.90	87.28	0.643	0.789	1.010	1.261
1.450	44.8	90	44.92	55.03	70.52	88.05	0.651	0.798	1.023	1.277
1.455	45.1	91	45.31	55.50	71.12	88.80	0.659	0.808	1.035	1.292
1.460	45.4	92	45.69	55.97	71.72	89.55	0.667	0.817	1.047	1.307
1.465	45.8	93	46.07	56.43	72.31	90.29	0.675	0.827	1.059	1.323
1.470	46.1	94	46.45	56.90	72.91	91.04	0.683	0.837	1.072	1.338
1.475	46.4	95	46.83	57.37	73.51	91.79	0.691	0.846	1.084	1.354
1.480	46.8	96	47.21	57.83	74.10	92.53	0.699	0.856	1.097	1.370
1.485	47.1	97	47.57	58.28	74.68	93.25	0.707	0.865	1.109	1.385
1.490	47.4	98	47.95	58.74	75.27	93.98	0.715	0.876	1.122	1.400
1.495	47.8	99	48.34	59.22	75.88	94.75	0.723	0.885	1.134	1.417
1.500	48.1	100	48.73	59.70	76.50	95.52	0.731	0.896	1.147	1.433
1.505	48.4	101	49.12	60.18	77.12	96.29	0.739	0.906	1.160	1.449
1.510	48.7	102	49.51	60.65	77.72	97.04	0.748	0.916	1.174	1.465
1.515	49.0	103	49.89	61.12	78.32	97.79	0.756	0.926	1.187	1.481
1.520	49.4	104	50.28	61.59	78.93	98.54	0.764	0.936	1.199	1.498

Уд. вѣсь при $\frac{15^0}{4^0}$ въ безв. простр.	по Бомб.	по Тундаль.	100 вѣс. частей химически- чистой кислоты содержать				1 литръ химически-чистой ки- слоты содержать килгр.			
			проц. SO <sup>3</sup>	проц. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	проц. 60° кисл.	проц. 50° кисл.	SO <sup>3</sup>	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	60° кисл.	50° кисл.
1.525	49.7	105	50.66	62.06	79.52	99.30	0.773	0.946	1.213	1.514
1.530	50.0	106	51.04	62.53	80.13	100.05	0.781	0.957	1.226	1.531
1.535	50.3	107	51.43	63.00	80.73	100.80	0.789	0.967	1.239	1.547
1.540	50.6	108	51.78	63.43	81.28	101.49	0.797	0.977	1.252	1.563
1.545	50.9	109	52.12	63.85	81.81	102.16	0.805	0.987	1.264	1.579
1.550	51.2	110	52.46	64.26	82.34	102.82	0.813	0.996	1.276	1.593
1.555	51.5	111	52.79	64.67	82.87	103.47	0.821	1.006	1.289	1.609
1.560	51.8	112	53.12	65.08	83.39	104.13	0.829	1.015	1.301	1.624
1.565	52.1	113	53.46	65.49	83.92	104.78	0.837	1.025	1.313	1.640
1.570	52.4	114	53.80	65.90	84.44	105.44	0.845	1.035	1.325	1.655
1.575	52.7	115	54.13	66.30	84.95	106.08	0.853	1.044	1.338	1.671
1.580	53.0	116	54.46	66.71	85.48	106.73	0.861	1.054	1.351	1.686
1.585	53.3	117	54.80	67.13	86.03	107.41	0.869	1.064	1.364	1.702
1.590	53.6	118	55.18	67.59	86.62	108.11	0.877	1.075	1.377	1.719
1.595	53.9	119	55.55	68.05	87.20	108.86	0.886	1.085	1.391	1.737
1.600	54.1	120	55.93	68.51	87.79	109.62	0.895	1.096	1.405	1.754
1.605	54.4	121	56.30	68.97	88.38	110.35	0.904	1.107	1.419	1.772
1.610	54.7	122	56.68	69.43	88.97	111.09	0.913	1.118	1.432	1.789
1.615	55.0	123	57.05	69.89	89.56	111.82	0.921	1.128	1.446	1.806
1.620	55.2	124	57.40	70.32	90.11	112.51	0.930	1.139	1.460	1.823
1.625	55.5	125	57.75	70.74	90.65	113.18	0.938	1.150	1.473	1.840
1.630	55.8	126	58.09	71.16	91.19	113.86	0.947	1.160	1.486	1.857
1.635	56.0	127	58.43	71.57	91.71	114.51	0.955	1.170	1.499	1.873
1.640	56.3	128	58.77	71.99	92.25	115.18	0.964	1.181	1.513	1.889
1.645	56.6	129	59.10	72.40	92.77	115.84	0.972	1.192	1.526	1.905
1.650	56.9	130	59.45	72.82	93.29	116.51	0.981	1.202	1.540	1.922
1.655	57.1	131	59.78	73.23	93.81	117.17	0.989	1.212	1.553	1.939
1.660	57.4	132	60.11	73.64	94.36	117.82	0.998	1.222	1.566	1.956
1.665	57.7	133	60.46	74.07	94.92	118.51	1.007	1.233	1.580	1.973
1.670	57.9	134	60.82	74.51	95.48	119.22	1.016	1.244	1.595	1.991
1.675	58.2	135	61.20	74.97	96.07	119.95	1.025	1.256	1.609	2.009
1.680	58.4	136	61.57	75.42	96.65	120.67	1.034	1.267	1.623	2.027
1.685	58.7	137	61.93	75.86	97.21	121.38	1.043	1.278	1.638	2.046
1.690	58.9	138	62.29	76.30	97.77	122.08	1.053	1.289	1.652	2.064
1.695	59.2	139	62.64	76.73	98.32	122.77	1.062	1.301	1.667	2.082
1.700	59.5	140	63.00	77.17	98.89	123.47	1.071	1.312	1.681	2.100
1.705	59.7	141	63.35	77.60	99.44	124.16	1.080	1.323	1.696	2.117
1.710	60.0	142	63.70	78.04	100.00	124.86	1.089	1.334	1.710	2.136
1.715	60.2	143	64.07	78.48	100.56	125.57	1.099	1.346	1.725	2.154
1.720	60.4	144	64.43	78.92	101.13	126.27	1.108	1.357	1.739	2.172
1.725	60.6	145	64.78	79.36	101.69	126.98	1.118	1.369	1.754	2.191
1.730	60.9	146	65.14	79.80	102.25	127.68	1.127	1.381	1.769	2.209
1.735	61.1	147	65.50	80.24	102.82	128.38	1.136	1.392	1.784	2.228
1.740	61.4	148	65.86	80.68	103.38	129.09	1.146	1.404	1.799	2.247
1.745	61.6	149	66.22	81.12	103.95	129.79	1.156	1.416	1.814	2.265
1.750	61.8	150	66.58	81.56	104.52	130.49	1.165	1.427	1.829	2.284
1.755	62.1	151	66.94	82.00	105.08	131.20	1.175	1.439	1.845	2.303
1.760	62.3	152	67.30	82.44	105.64	131.90	1.185	1.451	1.869	2.321
1.765	62.5	153	67.65	82.88	106.21	132.61	1.194	1.463	1.874	2.340
1.770	62.8	154	68.02	83.32	106.77	133.31	1.204	1.475	1.890	2.359
1.775	63.0	155	68.49	83.90	107.51	134.24	1.216	1.489	1.908	2.381
1.780	63.2	156	68.98	84.50	108.27	135.20	1.228	1.504	1.928	2.407
1.785	63.5	157	69.47	85.10	109.05	136.16	1.240	1.519	1.947	2.432

Уд. вѣсъ при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ въ безв. простр.	по Боме.	по Гуаделъ	100 вѣс. частей химически- чистой кислоты содержатъ				1 литръ химически-чистой ки- слоты содержитъ кгр.			
			проц. SO <sup>3</sup>	проц. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	проц. 60° кисл.	проц. 50° кисл.	SO <sup>3</sup>	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	60° кисл.	50° кисл.
1.790	63.7	158	69.96	85.70	109.82	137.14	1.252	1.534	1.965	2.455
1.795	64.0	159	70.45	86.30	110.58	138.08	1.265	1.549	1.983	2.479
1.800	64.2	160	70.94	86.90	111.35	139.06	1.277	1.564	2.004	2.503
1.805	64.4	161	71.50	87.60	112.25	140.16	1.291	1.581	2.026	2.530
1.810	64.6	162	72.08	88.30	113.15	141.28	1.305	1.598	2.048	2.558
1.815	64.8	163	72.69	89.05	114.11	142.48	1.319	1.621	2.071	2.587
1.820	65.0	164	73.51	90.05	115.33	144.08	1.338	1.639	2.099	2.622
1.821	..	..	73.63	90.20	115.59	144.32	1.341	1.643	2.104	2.628
1.822	65.1	..	73.80	90.40	115.84	144.64	1.345	1.647	2.110	2.635
1.823	..	..	73.96	90.60	116.10	144.96	1.348	1.651	2.116	2.643
1.824	65.2	..	74.12	90.80	116.35	145.28	1.352	1.656	2.122	2.650
1.825	..	165	74.29	91.00	116.61	145.60	1.356	1.661	2.128	2.657
1.826	65.3	..	74.49	91.25	116.93	146.00	1.360	1.666	2.135	2.666
1.827	..	..	74.69	91.50	117.25	146.40	1.364	1.671	2.142	2.675
1.828	65.4	..	74.86	91.70	117.51	146.72	1.368	1.676	2.148	2.682
1.829	..	..	75.03	91.90	117.76	147.04	1.372	1.681	2.154	2.689
1.830	..	166	75.19	92.10	118.02	147.36	1.376	1.685	2.159	2.696
1.831	65.5	..	75.35	92.30	118.27	147.68	1.380	1.690	2.165	2.704
1.832	..	..	75.53	92.52	118.56	148.03	1.384	1.695	2.172	2.711
1.833	65.6	..	75.72	92.75	118.85	148.40	1.388	1.700	2.178	2.720
1.834	..	..	75.96	93.05	119.23	148.88	1.393	1.706	2.186	2.730
1.835	65.7	167	76.27	93.43	119.72	149.49	1.400	1.713	2.196	2.743
1.836	..	..	76.57	93.80	120.19	150.08	1.406	1.722	2.207	2.755
1.837	..	..	76.90	94.20	120.71	150.72	1.412	1.730	2.217	2.769
1.838	65.8	..	77.23	94.60	121.22	151.36	1.419	1.739	2.228	2.782
1.839	..	..	77.55	95.00	121.74	152.00	1.426	1.748	2.239	2.795
1.840	65.9	168	78.04	95.60	122.51	152.96	1.436	1.759	2.254	2.814
1.8405	..	..	78.33	95.95	122.96	153.52	1.441	1.765	2.262	2.825
1.8410	..	..	79.19	97.00	124.30	155.20	1.458	1.786	2.288	2.857
1.8415	..	..	79.76	97.70	125.20	156.32	1.469	1.799	2.305	2.879
1.8410	..	..	80.16	98.20	125.84	157.12	1.476	1.808	2.317	2.893
1.8405	..	..	80.57	98.70	126.48	157.92	1.483	1.816	2.328	2.906
1.8400	..	..	80.98	99.20	127.12	158.72	1.490	1.825	2.339	2.920
1.8395	..	..	81.18	99.45	127.44	159.12	1.494	1.830	2.344	2.927
1.8390	..	..	81.39	99.70	127.76	159.52	1.497	1.834	2.349	2.933
1.8385	..	..	81.59	99.95	128.08	159.92	1.500	1.838	2.355	2.940

При испытаніи крѣпости сѣрной кислоты высшей концен-  
траціи (больше 90%) пользуются обыкновенно таблицей *Луле*  
и *Нефъ* (см. стр. 226).

Удѣльный вѣсъ сѣрной кислоты высшей концентраціи при 15°  
(Лути и Нефть.)

Прог. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Уд. вѣсъ.	Град. по Боме.	Прог. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Уд. вѣсъ.	Град. по Боме.	Прог. H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	Уд. вѣсъ.	Град. по Боме.
90	1.8185	65.1	94	1.8372	65.9	*98	1.8412	
*90.20	1.8195		*94.84	1.8387		*98.39	1.8406	66,0
91	1.8241	65.4	95	1.8390	66.0	*98.66	1.8409	
*91.48	1.8271		*95.97	1.8406		99	1.8403	
92	1.8294	65.6	96	1.8406	66.0	99.47	1.8395	
*92.83	1.8334		97	1.8410		*100.00	1.8384	
93	1.8339	65.8	*97.70	1.8413				

Величины, обозначенныя \* наблюдаемы непосредственно, остальные интерполированы. Показанныя въ таблицѣ величины относятся къ химически-чистой кислотѣ; у продажной сѣрной кислоты высшей концентраціи удѣльный вѣсъ несколько выше.

**Употребленіе.** Какъ реактивъ, сѣрная кислота служитъ только для опредѣленія барія, стронція и свинца. Кромѣ этого она употребляется для приготовленія сѣрнокислыхъ соединений, такъ какъ она очень легко вытѣсняетъ угольную, фосфорную, борную, соляную, уксусную и азотную кислоты изъ ихъ солей. Сѣрная кислота служитъ также очень часто для высушиванія разныхъ препаратовъ, причѣмъ она чернѣетъ. Для этой послѣдней цѣли не требуется, впрочемъ, химически-чистой кислоты.

Дымящаяся кислота находитъ примѣненіе въ газовомъ анализѣ для поглощенія тяжелыхъ углеводовъ (нужно брать такую кислоту, чтобы она при охлажденіи до 0° выдѣляла кристаллы) и при опредѣленія азота по способу *Кьельдаля*.

**Продажная сѣрная кислота** см. приготовленіе. *Acidum sulfuricum purissimum* представляетъ очень чистый препаратъ и безъ очищенія можетъ быть употребляемъ въ лабораторной практикѣ. Въ купоросномъ маслѣ можно встрѣтить слѣдующія примѣси: *мышьякъ, свинецъ, желѣзо, азотную и азотистую кислоты, селенъ, титанъ и сѣрнистую кислоту.*

## 140. Сѣрнистая кислота (водный растворъ=H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>).

### *Acidum sulfurosum.*

**Приготовленіе.** Водный растворъ сѣрнистой кислоты получается пропусканіемъ сѣрнистаго ангидрида (SO<sub>2</sub>) въ холодную дистиллированную воду. Сѣрнистый газъ удобнѣе всего получать въ лабораторіяхъ дѣйствіемъ крѣпкой сѣрной кислоты на мѣдныя стружки или на уголь. Въ первомъ случаѣ на 1 ч. мѣд-

ныхъ стружекъ берутъ 20 ч.  $H_2SO_4$ . При добываніи сѣрнистаго газа съ помощью угля вливаютъ въ стеклянную колбу, снабженную предохранительною трубкой, 80 ч. англійской сѣрной кислоты, разбавленной 5 ч. воды, и затѣмъ туда же всыпаютъ 10 ч. грубоистолченного древеснаго угля, послѣ чего колба осторожно нагрѣвается. Полученный тѣмъ или другимъ способомъ сѣрнистый газъ пропускается сначала чрезъ промывную стклянку, а затѣмъ уже въ пріемникъ, наполненный дистиллированной водой. При  $0^\circ$  вода поглощаетъ 79,8 объема сѣрнистаго ангидрида, при  $20^\circ$ —39,4 объема.

*G. Neumann* предлагаетъ получать  $SO_2$  съ помощью аппарата *Киппа*. Для этой цѣли этотъ послѣдній наполняется продажной англійской сѣрной кислотой и смѣсью, состоящею изъ 3 част. сѣрнистокислата кальція ( $CaSO_3$  \*) и 1 ч. гипса ( $CaSO_4$ ). Такимъ образомъ, по увѣренію автора, получается очень постоянный и продолжительный токъ газа, который во всякое время можетъ быть сразу остановленъ и, по желанію, снова возобновленъ.

**Свойства.** Сѣрнистая кислота представляетъ прозрачную, безцвѣтную жидкость, сохраняющую запахъ сѣрнистаго ангидрида. *Сѣрнистая кислота показываетъ кислую реакцію:* синій лакмусъ отъ нея краснѣетъ (сухой сѣрнистый ангидридъ не дѣйствуетъ на лакмусъ).  $H_2SO_3$  образуетъ два ряда солей, которыя разлагаются крѣпкими минеральными кислотами съ выдѣленіемъ сѣрнистаго ангидрида. Сѣрнистая кислота образуетъ гидратъ  $H_2SO_3 + 14H_2O$ , легко кристаллизующійся въ видѣ кубовъ, имѣющихъ темп. плавленія  $+2^\circ$ .

Сѣрнистую кислоту можно открыть при помощи слѣдующихъ реакцій: 1) она обезцвѣчиваетъ растворъ іода; 2) съ уксуснокислымъ свинцомъ даетъ бѣлый, нерастворимый въ водѣ осадокъ и чернѣющій при кипяченіи (отличіе отъ сѣрноватистой кислоты); 3) отъ прибавленія азотнокислата серебра образуется бѣлый осадокъ, чернѣющій при кипяченіи; 4) если въ растворъ, содержащій сѣрнистый ангидридъ, внести кусочекъ чистой лѣдной проволоки, влить равный объемъ соляной кислоты и нагрѣть до кипѣнія, то при большомъ количествѣ  $SO_2$  проволока чернѣетъ, а при маломъ она становится только матовой (проба Рейнша); 5) хлористый барій производитъ бѣлый осадокъ (растворяющійся въ  $HCl$ ) въ растворахъ сред-

\*)  $CaSO_3$  можетъ быть полученъ слѣдующимъ образомъ: 50 ч. свѣжеосажденной углекислой извести взбалтываются съ 150 ч. дистиллированной воды и черезъ эту смѣсь пропускаютъ сѣрнистый газъ до тѣхъ поръ, пока прекратится выдѣленіе  $CO_2$  и жидкость, стоящая надъ осадкомъ, не будетъ измѣнять лакмусовую бумагу. Осадокъ  $CaSO_3$  промывается водой и высушивается.

нихъ солей сѣрнистой кислоты и не даетъ его въ растворахъ кислыхъ солей (*Фрезениусъ*); 6) *однохлористое олово*, въ присутствіи соляной кислоты, осаждаетъ спустя нѣкоторое время *сѣрнистое олово* ( $\text{SnS}_2$ ); 7) *азотнокислая закись ртути* производитъ сѣрый осадокъ *металлической ртути* (*Hager*); 8) сѣрнистый ангидритъ (свободный) разлагается сѣрнистымъ водородомъ, причемъ образуется *пентаѳосфорная кислота* ( $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ ), вода и выдѣляется свободная сѣра:



9) сѣрнистая кислота обезцвѣчиваетъ растворъ марганцовокислаго калия; 10) если къ водному раствору сѣрнистой кислоты и ея соли прибавить кусочекъ цинка и соляной кислоты, то выдѣляется сѣрнистый водородъ, который чернитъ бумажку, смоченную уксуснокислымъ свинцомъ, мѣднымъ купоросомъ или азотнокислымъ серебромъ; 11) сѣрнистая кислота обезцвѣчиваетъ слабый синій растворъ іодистаго крахмала.

**Испытаніе.** При помощи приложенной таблицы можно по удѣлѣ раствора сѣрнистой кислоты судить о содержаніи  $\text{SO}_2$ .

Удѣльный вѣсъ воднаго раствора сѣрнистой кислоты и содержаніе  $\text{SO}_2$  при  $15^\circ$ .

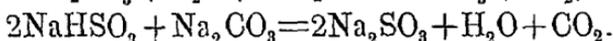
Уд. вѣсъ.	Проц. $\text{SO}_2$						
1.0028	0.5	1.0168	3.0	1.0302	5.5	1.0426	8.0
1.0056	1.0	1.0194	3.5	1.0328	6.0	1.0450	8.5
1.0085	1.5	1.0221	4.0	1.0353	6.5	1.0474	9.0
1.0113	2.0	1.0248	4.5	1.0377	7.0	1.0497	9.5
1.0141	2.5	1.0275	5.0	1.0401	7.5	1.0520	10.0

**Употребленіе.** Сѣрнистая кислота представляетъ сильно окисляющее вещество. Она поэтому употребляется очень часто для возстановленія окиси желѣза, мышьяковой, хромовой и марганцовой кислотъ; хлорная ртуть возстановляется ею въ однохлористую. Кромѣ того сѣрнистая кислота служитъ также въ лабораторіяхъ для приготовленія сѣрнистокислаго натрія ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), сѣрнистокислаго кальція ( $\text{CaSO}_3$ ), сѣрнистокислой магнезій ( $\text{MgSO}_3$ ), кислаго сѣрнистокислаго натрія ( $\text{NaHSO}_3$ ) и т. п.

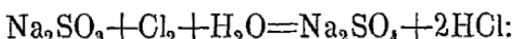
## 141. Сѣрнистокислый натрій, $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , Мол. в. 125,86.

### Natrium sulfurosum.

**Приготовление.** Въ процѣженный растворъ изъ 80 ч. кристаллической соды и 160 ч. воды пропускаютъ сѣрнистую кислоту до тѣхъ поръ, пока жидкость не получитъ кислой реакціи. Содовый растворъ нагревается на водяной банѣ (до  $40^\circ$ ) во все время пропусканія сѣрнистаго газа. Къ полученной такимъ образомъ кислой жидкости прибавляютъ немного соды до слабощелочной реакціи и затѣмъ подвергаютъ ее кристаллизаціи.



**Свойства.** Сѣрнистокислый натрій кристаллизуется въ большихъ безцвѣтныхъ призмахъ, легко растворимыхъ въ водѣ. *Реакція воднаго раствора щелочная.* На воздухъ онъ вывѣтривается и постепенно переходитъ въ сѣрнокислый натрій. При дѣйствіи хлорной воды на сѣрнистокислый натрій получается сѣрнокислый натрій и HCl:



$\text{Na}_2\text{SO}_3$  окрашиваетъ растворъ осміевой кислоты ( $\text{OsO}_4$ ) въ *темный синевіолетовый цвѣтъ*.

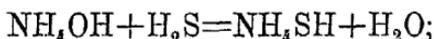
**Испытаніе** см. кислый сѣрнистокислый натрій.

**Употребленіе.** Сѣрнистокислый натрій служитъ въ лабораторіяхъ для той же цѣли, что и сѣрнистая кислота (см. сѣрнистая кислота). Кроме того онъ имѣетъ спеціальное примѣненіе для открытія небольшихъ количествъ мѣди (подроб. см. реактивъ *Aliment'a*).

## 142. Сѣрнистый аммоній, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , Мол. в. 68.

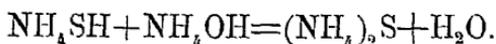
### Liquor ammonii hydrosulfurati.

**Приготовление.** Въ лабораторіяхъ употребляютъ: 1) безцвѣтный односѣрнистый аммоній и 2) *желтый многосѣрнистый аммоній*. Первый готовится насыщениемъ крѣпкаго воднаго раствора амміака сѣрководородомъ, причемъ образуется сѣрнистоводородный сѣрнистый аммоній (кислая соль  $\text{NH}_4\text{SH}$ ):



если къ полученному раствору  $\text{NH}_4\text{SH}$  прилить столько же

амміака, сколько взято было для насыщѣнія сѣроводородомъ, то образуется сѣрнистый аммоній:



Въ лабораторіяхъ приливаютъ амміака нѣсколько меньше (на 3 первоначально взятыя части амміака приливаютъ только 2) и получаютъ смѣсь сѣрнистаго аммонія съ сульфгидратомъ.

*Многосѣрнистый аммоній* получается настанваніемъ односѣрнистаго аммонія съ сѣрой до полного растворенія послѣдней.

**Свойства.** Свѣжеприготовленный растворъ, какъ сѣрнистаго аммонія, такъ и сульфгидрата представляетъ безцвѣтную прозрачную жидкость, которая отъ дѣйствія воздуха желтѣетъ, причемъ выдѣляется амміакъ и образуется болѣе богатый сѣрой сульфидъ:



При болѣе продолжительномъ стояніи на воздухѣ выдѣляется сѣра. Сѣрнистый аммоній долженъ сохраняться въ небольшихъ стеклянныхъ бутылкахъ, снабженныхъ хорошо притертыми пробками.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  отъ прибавленія кислотъ выдѣляетъ обильное количество сѣроводорода, причемъ жидкость мутнѣетъ вслѣдствіе выдѣленія сѣры. Онъ имѣетъ острый вонючій запахъ и *показываетъ щелочную реакцію.*

**Испытаніе.** При выпариваніи сѣрнистаго аммонія въ платиновой чашечкѣ онъ не долженъ давать ни малѣйшаго остатка. Въ растворахъ известковыхъ и магнезіальныхъ солей онъ не долженъ при нагрѣваніи давать мути, что укажетъ на отсутствіе углекислаго аммонія и свободнаго амміака.

**Употребленіе.**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  очень часто употребляется при аналитическихъ изслѣдованіяхъ. Онъ служитъ: 1) для осажденія тѣхъ металловъ, которые не осаждаются сѣрнистымъ водородомъ изъ кислыхъ растворовъ, но которые выдѣляются только изъ нейтральныхъ или щелочныхъ жидкостей въ формѣ сѣрнистыхъ металловъ, какъ напр. *железо, кобальтъ, никель, цинкъ и марганецъ*; 2) для отдѣленія сѣрнистыхъ металловъ, осажденныхъ сѣрнистымъ водородомъ; такъ, напримѣръ, онъ растворяетъ сѣрнистыя соединенія: *сурьмы, мышьяка, олова, золота и платины*, но не растворяетъ *сѣрнистаго свинца, сѣрнистаго кадмія, сѣрнистаго висмута и сѣрнистыхъ соединеній ртути и мѣди*; 3) для осажденія водныхъ окисей изъ растворовъ солей глинозема и хрома и 4) для осажденія фосфорнокислыхъ и щавелевокислыхъ солей кальція, барія,

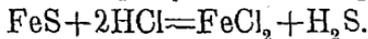
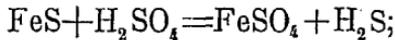
стронція и алюминія, т.-е. такихъ солей, которыя нерастворимы въ водѣ, а растворимы въ кислотахъ.

**Продажный сѣрнистый аммоній.** Отъ продажнаго препарата нужно требовать, чтобы онъ удовлетворялъ приведенному нами испытанію и чтобы онъ былъ свѣжеприготовленъ.

### 143. Сѣрнистый водородъ, $H_2S$ , Мол. в. 33,98.

#### Hydrogenium sulfuratum.

**Приготовление.** I. Сѣрнистое желѣзо \*) ( $FeS$ ) разбивается на небольшіе куски и обрабатывается соляною или сѣрною кислотой. Операция обыкновенно производится въ аппаратъ *Киппа* или *Девилля*; кислоту нужно брать разведенную. Сѣрнистое желѣзо съ сѣрною и соляной кислотами реагируетъ согласно слѣдующимъ уравненіямъ:



Такъ какъ сѣрнистое желѣзо очень часто содержитъ примѣсь металлическаго желѣза, то сѣрнистый водородъ получается съ примѣсью водорода, который, впрочемъ, не вредитъ при обычныхъ операцияхъ съ сѣрнистымъ водородомъ.

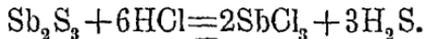
Получающійся сѣрнистый водородъ пропускается сначала чрезъ промывную стеклянку, а затѣмъ въ сосудъ, въ который налита дистиллированная вода, до полного насыщенія послѣдней. Такимъ образомъ получается водный растворъ сѣрнистаго водорода. Чтобы узнать, произошло ли полное насыщеніе воды, слѣдуетъ заткнуть стеклянку большимъ пальцемъ и взболтать ее. Если палецъ вытягивается во внутрь, то это указываетъ на то, что вода еще не насыщена; если же палецъ испытываетъ давленіе наружу, то это можетъ служить вѣрнымъ признакомъ, что вода вполне насыщена сѣрнистымъ водородомъ.

*Kabel (Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1886, стр. 99)* совѣтуетъ, чтобы въ тѣхъ случаяхъ, когда сѣрнистый водородъ добывается не особенно часто въ лабораторіяхъ, слить кислоту съ  $FeS$ , промыть это послѣднее водой, облить глицериномъ (для предохраненія отъ дѣйствія воздуха) и оставить его такимъ образомъ до слѣдующаго употребленія. Когда же при-

\*) Въ лабораторіяхъ сѣрнистое желѣзо можетъ быть приготовлено изъ тѣсной смѣси, состоящей изъ 30 ч. желѣзныхъ опилокъ и 21 ч. сѣрнаго цвѣта. Смѣсь вносится небольшими порціями въ раскаленный до-красна тигель. Когда вся масса будетъ внесена, тигель накрывается и сильно накаливается до расплавленія всего находящагося въ немъ сѣрнистаго желѣза.  $FeS$  представляетъ собою пористое, буровато-черное, нерастворимое въ водѣ тѣло.

ходится опять добывать сѣрнистый водородъ, то глицеринъ сливается и сѣрнистое желѣзо обрабатывается кислотой. Глицеринъ можетъ еще разъ идти въ дѣло.

II. Для получения сѣрнистаго водорода *Méhu* (*Fresenius* Z. f. a. Chemie, 1870, стр. 250) рекомендуетъ употреблять смѣсь изъ сѣрнистой сурьмы и  $\frac{1}{3}$  ч. по вѣсу кварцеваго песку или измелченнаго чистаго песчаника. При дѣйстви на эту смѣсь кипящей соляной кислоты получается очень чистый сѣрнистый водородъ. Реакція протекаетъ по слѣдующему равенству:



III. Для получения чистаго  $\text{H}_2\text{S}$ , не содержащаго мышьяка, поступаютъ слѣдующимъ образомъ: готовятъ тѣсную смѣсь изъ 4 ч. сѣрнистаго кальція ( $\text{CaS}$  \*) и 1 ч. обожженнаго гипса; къ этой смѣси прибавляютъ столько воды, чтобы получилась вполне густая жижка. Послѣдняя вносится въ четырехугольныя бумажныя капсулы и оставляется въ покоѣ, пока затвердѣетъ. Затвердѣвшую массу (толщиною около 15 мм.) разрѣзываютъ на небольшіе квадратные кусочки, которые высушиваются въ умѣренно нагрѣтомъ мѣстѣ. Для получения сѣрнистаго водорода кладутъ эти квадратикъ въ аппаратъ Киппа и обливаютъ ихъ слабой соляной кислотой (1 об.  $\text{HCl}$ , уд. в. 1,12 и 1 об. воды). Выдѣленіе  $\text{H}_2\text{S}$  происходитъ легко и вполне равномерно. Когда весь  $\text{CaS}$  разложится, гипсъ осаждается на днѣ аппарата \*\*).

IV. *Nager* \*\*\*) предлагаетъ получить чистый (не содержащій мышьяка) сѣрнистый водородъ изъ химически-чистаго сѣрнистаго цинка и таковой же соляной кислоты.

Сѣрнистый цинкъ готовится кипяченіемъ  $\text{ZnO}$  или  $\text{ZnSO}_4$  съ сѣрой и избыткомъ ѣдкаго натра. Жидкость сливаютъ съ осадка, который еще во влажномъ видѣ смѣшивается съ  $\frac{1}{10}$  объема болуса (*Volus*) и формуется въ палочки, которыя высушиваются и сохраняются для употребленія. При нагрѣваніи разложеніе сѣрнистаго цинка соляной кислотой идетъ скорѣе.

V. Очень равномерный токъ сѣрнистаго водорода получается при нагрѣваніи смѣси изъ равныхъ частей сѣры и параффина.

Свойства. Сѣрнистый водородъ представляетъ безцвѣтный газъ, имѣющій запахъ тухлыхъ яицъ; онъ горитъ синимъ пламенемъ.

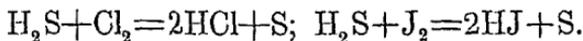
\*) Для приготовленія  $\text{CaS}$  *Rob. Otto* предлагаетъ слѣдующій рецептъ: 7 ч. обезвоженнаго гипса, 3 ч. угольнаго порошка и 1 ч. ржаной муки обливаютъ такимъ количествомъ воды, чтобы получилось густое тѣсто. Затѣмъ изъ этого послѣдняго формуютъ шарики или цилиндрики, высушиваютъ ихъ и прокалываютъ въ хорошо закрытомъ гессенскомъ тиглѣ при температурѣ краснаго каленія.

\*\*) См. *Fresenius*: Z. f. a. Chemie, 1887 г., стр. 339.

\*\*\*) См. » » » » 1886 » » 402.

Водный раствор сѣрнистаго водорода разлагается отъ дѣйствія воздуха, причѣмъ водородъ соединяется съ кислородомъ воздуха и образуетъ воду, часть сѣры переходитъ въ  $H_2SO_4$ , а вся остальная сѣра выдѣляется въ свободномъ видѣ. Водный раствор сѣрнистаго водорода сохраняется подъ водою въ маленькихъ стеклянкахъ, снабженныхъ хорошо притертыми пробками.

Сѣрнистый водородъ является очень часто возстановителемъ; онъ превращаетъ крѣпкую сѣрную кислоту въ сѣрнистую:  $H_2SO_4 + H_2S = H_2SO_3 + H_2O + S$ , соли окиси желѣза въ соли закиси:  $2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$ ; разлагается отъ дѣйствія хлора, брома и іода:



Хлорная, іодная, азотная, азотистая, азотноватистая, сѣрнистая и сѣрноватистая кислоты разлагаютъ сѣрководородъ, выдѣляя сѣру.

Какъ реактивъ на сѣрнистый водородъ *O. Curtmann* \*) употребляетъ водный растворъ хлоральгидрата, смѣшаннаго съ небольшимъ количествомъ амміака. Этотъ реактивъ даетъ въ присутствіи даже незначительныхъ количествъ  $H_2S$  *буро-красное окрашиваніе*; при долгомъ стояніи жидкость мутнѣетъ и выдѣляетъ въ заключеніе *бурый осадокъ*. Смѣсь раствора хлоральгидрата съ свѣжеприготовленнымъ  $H_2S$  можетъ служить прекраснымъ реактивомъ на амміакъ. *Нитропруссидный натрій* считается также хорошимъ реактивомъ на сѣрководородъ (см. стр. 159). Бумажка, смоченная растворомъ азотнокислаго серебра, уксуснокислаго свинца или мѣднаго купороса чернѣетъ отъ сѣрнистаго водорода.

**Испытаніе.** Водный раствор сѣрнистаго водорода долженъ быть совершенно прозрачнымъ, сильно пахнуть  $H_2S$  и не чернѣть отъ прибавленія амміака. При выпариваніи его въ платиновой чашкѣ онъ не долженъ давать ни малѣйшаго остатка.

**Употребленіе.** Сѣрнистый водородъ имѣетъ очень важное значеніе при аналитическихъ изслѣдованіяхъ. Онъ осаждаетъ большинство металловъ изъ растворовъ ихъ солей въ видѣ сѣрнистыхъ соединений. Условія, при которыхъ происходитъ осажденіе металловъ сѣрководородомъ, равно какъ и отношеніе этихъ осадковъ къ реактивамъ, приведены въ общихъ чертахъ въ нижеслѣдующей таблицѣ.

\*) См. *Fresenius'a: Z. f. a. Chemie*, 1886 г., стр. 561.

**H<sub>2</sub>S осаждаетъ:**

Металлы.	Изъ ка-кихъ рас-творовъ.	Цвѣтъ осад-ковъ.	Отношеніе къ ра-створу соеди-неній въ присутствіи аммоніа.	Примѣчанія.
Свинецъ ....	Изъ кислыхъ растворовъ.	черный	Нерастворимы въ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S.	<i>PbS</i> раствор. въ крѣпкой и въ слабой кипящей HNO <sub>3</sub> .
Окись ртути..		»		<i>HgS</i> *) нераствор. въ кислотахъ и KCN, раствор. въ K <sub>2</sub> S и въ царской водкѣ.
Серебро .....		»		<i>Ag<sub>2</sub>S</i> нераствор. въ слабыхъ кислотахъ и KCN, легко растворяется въ горячей азотной кислотѣ.
Мѣдь.....		»		<i>CuS</i> раствор. въ KCN, горячей HNO <sub>3</sub> и немного въ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S, K <sub>2</sub> S и Na <sub>2</sub> S; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , слабыя кислоты на холоду и ѣдкія щелочи не дѣйствуютъ.
Висмутъ.....		чернобурый		<i>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></i> раствор. въ кипящ. HNO <sub>3</sub> ; онъ осаждается только изъ не очень кислыхъ растворовъ.
Кадмій.....		желтый		<i>CdS</i> нераствор. въ KCN, развед. кислотахъ, щелочахъ, K <sub>2</sub> S и Na <sub>2</sub> S, но раств. въ нагрѣт. HCl и кипящей слабой H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
Палладій....		черный		<i>Сѣрнистый палладій</i> раств. въ горячей HCl и въ царской водкѣ.
Осмій.....		буроваточерный		<i>Сѣрнистый осмій</i> осаждается только въ присутствіи сильной свободной кислоты.
Рутеній.....		бурый		<i>Сѣрнистый рутеній</i> осаждается только черезъ нѣкоторое время, при этомъ жидкость принимаетъ лазуревый цвѣтъ.
Родій.....		бурый		<i>Сѣрнистый родій</i> осаждается при продолжит. дѣйствіи H <sub>2</sub> S или (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S на теплые растворы; онъ раств. въ горяч. HCl и HNO <sub>3</sub> .
Цинкъ.....	только изъ уксуснокислаго раствора.	бѣлый	<i>ZnS</i> растворяется въ HCl, HNO <sub>3</sub> и слаб. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; нераств. въ уксусной кислотѣ.	

\*) Въ соляхъ окиси ртути, при недостаткѣ H<sub>2</sub>S, образуются бѣлые желтые или красноватые осадки (соединеніе соли окиси ртути съ сѣрнистою ртутью); черная *HgS* получается только при избыткѣ H<sub>2</sub>S. Свинецъ также требуетъ избытка сѣрнистаго водорода для полного осажденія, иначе (при недостаткѣ сѣрводорода) онъ выдѣляется въ видѣ краснаго порошка (PbCl<sub>2</sub> + PbS).

Металлы.	Изъ ка- кихъ рас- творовъ.	Цвѣтъ осад- ковъ.	Отношеніи при- стѣхъ соединеній къ сѣрнисто- му аммонію.	П р и м ѣ ч а н
Мышьякъ ...	Изъ кислыхъ растворовъ.	желтый	$(NH_4)_2S$ .  Растворимы въ	$As_2S_3$ нераствор. въ кипящей $HCl$ , растворимъ въ кипящей $HNO_3$ въ ѣдкихъ и углекислыхъ щелочахъ и $KHSO_3$ .
Сурьма .....		оранжевый		$Sb_2S_3$ раствор. въ кипящей крѣпкой $HCl$ , $K_2S$ , $Na_2S$ и $NaHO$ ; въ амміакѣ мало; нераствор. въ $(NH_4)_2CO_3$ , $KHSO_3$ и слаб. кислотахъ.
Закись олова.		чернобурый		$SnS$ раствор. въ кипящей $HCl$ , въ $NaHO$ и $KHO$ .
Окись олова.		желтый		$SnS_2$ раствор. въ $NaHO$ , $KHO$ , $K_2S$ , $Na_2S$ ; трудно раств. въ амміакѣ; нерастворимъ въ $(NH_4)_2CO_3$ и $KHSO_3$ ; въ горяч. $HCl$ растворяется.
Золото .....		черный		$Au_2S_3$ раствор. въ желтомъ $K_2S$ , $Na_2S$ и въ царской водкѣ; нераствор. въ слаб. кислотахъ и $KCN$ ; растворяется въ крѣпкой $HNO_3$ .
Платина ....		Чернобурый		$PtS_2$ осаждается медленно изъ холод. раствор.; осажденіе идетъ быстро при нагреваніи. $PtS_2$ раствор. въ $K_2S$ , $Na_2S$ и царской водкѣ. Въ $HCl$ и $HNO_3$ не растворяется.
Иридій.....				Сѣрнистый иридій растворяется въ $(NH_4)_2S$ .
Молибденъ ..		бурый		$MoS_3$ раствор. въ $Na_2S$ и $K_2S$ . При нагреваніи съ $HNO_3$ сѣрнист. молибденъ превращается въ молибден. кислоту.
Теллуръ.....		чернобурый		$TeS_2$ легко растворяется въ $(NH_4)_2S$ .
Селень.....		желтый или красноватый		Сѣрнистый селень осаждается на холоду въ видѣ желтаго, а при нагреваніи въ видѣ краснаго осадка.

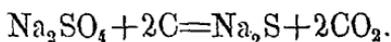
### 144. Сѣрнистый натрій, $Na_2S + 9H_2O$ , Мол. в. 239,62.

Natrium sulfuratum.

Приготовление \*). Сѣрнистый натрій получается при сильномъ

\*)  $K_2S$  получается такъ-же, какъ и  $Na_2S$ , только вмѣсто ѣдкаго натра берутъ растворъ ѣдкаго кали. Употребляется онъ для той же цѣли, что и сѣрнистый натрій.

накалпваніи смѣси сѣрнонатріевой соли съ углемъ:



Возстановленіе сѣрнокислаго натрія происходитъ также при пропусканіи струи водорода надъ расплавленной солью.

*Растворъ сѣрнистаго натрія* легко получить слѣдующимъ образомъ: крѣпкій растворъ ѣдкаго натра дѣлится на двѣ равныя части, одну изъ нихъ насыщаютъ сѣрководородомъ, причемъ образуется сульфгидратъ натрія:  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{O} + \text{NaSH}$ . Къ полученной жидкости приливаютъ вторую часть ѣдкаго натра:  $\text{NaSH} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ .

*Многосѣрнистый натрій* получается настаиваніемъ  $\text{Na}_2\text{S}$  съ сѣрой.

Сохраняется въ закупоренныхъ стеклянкахъ съ притертыми пробками.

**Свойства.** Сѣрнистый натрій представляетъ красивые кристаллы желтоватаго или желтовато-коричневаго цвѣта; какъ въ расплавленномъ видѣ, такъ и въ растворѣ сѣрнистый натрій растворяетъ многіе сѣрнистые металлы.

**Испытаніе.** Растворъ кристалловъ сѣрнистаго натрія долженъ быть безцвѣтнымъ и прозрачнымъ; при дѣйствіи кислотъ не должна выдѣляться сѣра.

**Употребленіе.** Извѣстно, что  $\text{CuS}$  нѣсколько растворяется въ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ; сѣрнистый же натрій на нее не дѣйствуетъ, поэтому этотъ реактивъ и употребляется для полного отдѣленія сѣрнистой мѣди отъ другихъ сѣрнистыхъ металловъ, растворимыхъ въ  $\text{Na}_2\text{S}$ , напр., отъ сѣрнистаго олова, сѣрнистой сурьмы, сѣрнистаго мышьяка и пр.

Въ объемномъ анализѣ примѣняютъ титрованный растворъ сѣрнистаго натрія для опредѣленія мѣди, цинка и нѣкоторыхъ другихъ металловъ.

**Продажный сѣрнистый натрій.** Кромѣ чистаго препарата для лабораторій въ продажѣ имѣется также неочищенный сѣрнистый натрій, который примѣняется на кожевенныхъ заводахъ и бѣлизильняхъ.

## 145. Сѣрнистый углеродъ, $\text{CS}_2$ , Мол. в. 75,93.

*Alcohol sulfuris (carboneum sulfuratum).*

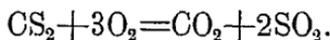
**Приготовленіе.** Обыкновенно употребляютъ продажный сѣрнистый углеродъ, но такъ какъ этотъ послѣдній очень нечистъ (содержитъ сѣру и другія разныя примѣси, придающія ему

весьма неприятный рѣдечный запахъ), то его очищаютъ \*) взбалтываніемъ съ нѣкоторымъ количествомъ сулемы или металлической ртути до тѣхъ поръ, пока поверхность этой послѣдней не перестанетъ чернѣть. Послѣ этого  $CS_2$  вторично перегоняется.

*P. Palmieri* (*Fresenius: Z. f. a. Chemie* 1882 г., стр. 254) предлагаетъ слѣдующій способъ для очищенія продажнаго сѣрнистаго углерода. Сначала сливаютъ съ этого послѣдняго воду, которую онъ почти всегда содержитъ; затѣмъ на каждыя 100 ч.  $CS_2$  прибавляютъ 2—3 ч. безводнаго мѣднаго купороса и взбалтываютъ смѣсь. Когда осадетъ совсѣмъ почернѣвшій  $CuSO_4$  и неприятный запахъ исчезнетъ, тогда  $CS_2$  процѣживается или просто декантируется. Абсолютно чистый сѣрнистый углеродъ получаютъ, перегоняя его надъ мѣднымъ купоросомъ. Для того, чтобы очищенный такимъ образомъ сѣрнистый углеродъ не портился, его сохраняютъ въ стеклянкахъ, на днѣ которыхъ находится мѣдный купоросъ.  $CuSO_4$ , употребившійся для очищенія  $CS_2$ , прокаливается, обрабатывается  $H_2SO_4$  и снова прокаливается, послѣ чего онъ опять можетъ идти въ дѣло.

*E. Allary* очищаетъ сѣрнистый углеродъ слѣдующимъ образомъ: онъ обливаетъ его водой и затѣмъ понемногу прибавляетъ туда, при сильномъ взбалтываніи, растворъ хамелеона до тѣхъ поръ, пока водный слой не окрасится въ красный цвѣтъ. Затѣмъ красная жидкость сливается и сѣрнистый углеродъ вторично промывается дистиллированной водою. Этимъ путемъ, по увѣренію автора, получается настолько чистый препаратъ, что не требуетъ дальнѣйшей очистки.

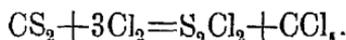
**Свойства.** Сѣрнистый углеродъ представляетъ безцвѣтную, подвижную, сильно преломляющую свѣтъ, жидкость. Въ спиртѣ, эфирѣ, жирныхъ маслахъ и бензинѣ онъ легко растворяется. Уд. в. его = 1,27; онъ кипитъ при  $46-47^\circ$ , легко воспламеняется и горитъ голубымъ пламенемъ, причѣмъ разлагается на  $CO_2$  и  $SO_2$ :



Онъ растворяетъ жиры, воскъ, гуттаперчу, смолы, каучукъ (поэтому при перегонкѣ его слѣдуетъ избѣгать употребленія гуттаперчевыхъ и каучуковыхъ трубокъ), камфору и кристаллическій фосфоръ (аморфный въ немъ нерастворимъ). При долгомъ стояніи онъ окрашивается въ желтый цвѣтъ и приобретаетъ крайне неприятный запахъ. Смѣсь его паровъ съ кислородомъ или атмосфернымъ воздухомъ даетъ чрезвычайно взрыв-

\*) Объ очисткѣ сѣрнист. углерода см. также *Fresenius: Zeitschr. f. a. Chemie*, 1883 г., стр. 556.

чатое соединеніе. Смѣсь паровъ сѣроуглерода съ азотомъ даетъ при зажиганіи интенсивный свѣтъ (*Wagner*). Сѣрнистый углеродъ растворяетъ іодъ и бромъ. Отъ дѣйствія хлора онъ разлагается:



Въ сѣрнистыхъ и ѣдкихъ щелочахъ онъ растворяется.

**Испытаніе.** Чистый сѣрнистый углеродъ долженъ совершенно улетучиваться при обыкновенной температурѣ, не долженъ измѣнять лакмусовой бумаги и не оказывать никакого дѣйствія на уксуснокислый свинецъ (*отсутствіе*  $\text{H}_2\text{S}$ ).

**Употребленіе.** Сѣрнистый углеродъ служитъ для открытія іода и брома. Кромѣ того имъ очень часто пользуются также для растворенія разныхъ жировъ, смоль и проч.

**Продажный** сѣрнистый углеродъ имѣетъ обыкновенно нѣсколько желтый цвѣтъ.

#### 146. Сѣрноватистокислый натрій (антихлоръ), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 247,64.

##### *Natrium hyposulfurosum.*

**Приготовленіе.** Сѣрноватистокислый натрій получается нагрѣваніемъ раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  съ сѣрою. Большими количествами онъ готовится такимъ образомъ: прокалываютъ сначала сѣрниокислый натрій съ углемъ; получающійся при этомъ  $\text{Na}_2\text{S}$  растворяется въ водѣ и на растворъ дѣйствуютъ сѣрнистымъ газомъ, пока онъ сдѣлается слабокислымъ. Къ кислой жидкости прибавляютъ нѣкоторое количество ѣдкаго кали или натра и затѣмъ упариваютъ ее до кристаллизаціи (*Менделѣевъ*). *Антихлоромъ* онъ названъ потому, что препятствуетъ разрушительному дѣйствію свободного хлора, поэтому онъ употребляется на бѣлильныхъ фабрикахъ для удаленія послѣднихъ слѣдовъ хлора изъ тканей, подвергавшихся бѣленію.

Чтобы получить абсолютно чистый сѣрноватистокислый натрій, пригодный для объемнаго анализа, нужно по *Meineke* \*) поступать такъ: растираютъ хорошій продажный препаратъ съ 96% алкогolemъ, смѣсь выливаютъ на фильтръ, алкоголь стекаетъ, оставшуюся на фильтрѣ соль промываютъ абсолютнымъ алкогolemъ и эфиромъ; затѣмъ соль высушивается между листами пропускной бумаги. Приготовленный такимъ образомъ сѣрно-

\*) Chem.-Zeit., 1894 г., стр. 33.

ватистокислый натрій показывалъ въ продолженіе пяти лѣтъ, содержаніе соли въ 99,90—99,94%.

Свойства. Сѣрноватистонатровая соль представляется въ видѣ большихъ прозрачныхъ кристалловъ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , не измѣняющихся на воздухѣ и легко растворимыхъ въ водѣ.

100 ч. воды растворяютъ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

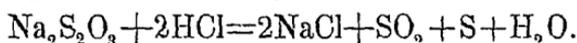
°	по Mulder'у	по Kremers'у	°	по Mulder'у	по Kremers'у
0	—	47,6	35	89	—
16	65	—	40	98	104,2
20	69	69,5	45	109	—
25	75	—	47	114	—
30	82	—	60	—	192,3

Удѣльный вѣсъ раствора сѣрноватистонатріевой соли при 90°  
(Шифъ).

Уд. вѣсъ.	Проп. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{aq.}$	Проп. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Уд. вѣсъ.	Проп. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{aq.}$	Проп. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Уд. вѣсъ.	Проп. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{aq.}$	Проп. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1.0052	1	0.637	1.0975	18	11.467	1.1986	35	22.298
1.0105	2	1.274	1.1031	19	12.105	1.2048	36	22.935
1.0158	3	1.911	1.1087	20	12.742	1.2110	37	23.572
1.0211	4	2.584	1.1145	21	13.379	1.2172	38	24.209
1.0264	5	3.185	1.1204	22	14.016	1.2234	39	24.846
1.0317	6	3.822	1.1263	23	14.653	1.2297	40	25.484
1.0370	7	4.459	1.1322	24	15.290	1.2362	41	26.121
1.0423	8	5.096	1.1381	25	15.927	1.2427	42	26.758
1.0476	9	5.733	1.1440	26	16.564	1.2492	43	27.395
1.0529	10	6.371	1.1499	27	17.201	1.2558	44	28.032
1.0584	11	7.008	1.1558	28	17.838	1.2624	45	28.669
1.0639	12	7.645	1.1617	29	18.475	1.2690	46	29.306
1.0695	13	8.282	1.1676	30	19.113	1.2756	47	29.943
1.0751	14	8.919	1.1738	31	19.750	1.2822	48	30.580
1.0807	15	9.556	1.1800	32	20.387	1.2888	49	31.218
1.0863	16	10.193	1.1862	33	21.024	1.2954	50	31.855
1.0919	17	10.830	1.1924	34	21.661			

Кристаллы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  Оплавятся при 56°, а при 100° они теряютъ всю воду. При прокаливаниі сухой соли она разлагаетъ-

ся на  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Если къ раствору сѣрноватистонатровой соли прибавить сѣрной или соляной кислоты, то жидкость черезъ нѣкоторое время начинаетъ мутнѣть, вслѣдствіе выдѣленія сѣры, причемъ распространяется запахъ сѣрнистаго газа.



Растворъ сѣрноватистонатровой соли растворяетъ хлористое, бромистое и іодистое серебро.

Характерныя реакціи на соли *сѣрноватистой кислоты* суть слѣдующія:

1) *Азотнокислое серебро* производитъ бѣлый осадокъ *сѣрноватистокислаго* серебра, растворимый въ избыткѣ сѣрноватистокислой соли. При нагреваніи осадокъ чернѣетъ вслѣдствіе выдѣленія *сѣрнистаго серебра*.

2) *Хлористый барій* производитъ бѣлый осадокъ  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ , трудно растворимый въ водѣ и легко въ кислотахъ.

3) *Хлорное желѣзо* производитъ въ растворахъ сѣрноватистокислыхъ солей *красновато-фіолетовое окрашиваніе*, которое тотчасъ же исчезаетъ (отличіе отъ сѣрнистой кислоты), но жидкость становится мутной.

4) *Кислоты* производятъ муть въ растворахъ сѣрноватистокислыхъ щелочей (отличіе отъ  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ).

**Испытаніе.** 1) на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ : 3 гр. сѣрноватистонатровой соли растворенныя въ 50 к. с. воды и *окисленные іодомъ* не должны давать мути съ хлористымъ баріемъ (при окисленіи іодомъ сѣрноватистая соль переходитъ въ *тетратіоновую*  $2\text{J} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ); 2) *на свободныя щелочи*: растворъ сѣрноватистой соли (1:10) долженъ быть прозрачнымъ и почти не окрашиваться фенолфталеиномъ; 3) *на известъ*: растворъ (1:20), при прибавленіи нашатырнаго спирта и щавелевокислаго аммонія, не долженъ давать мути и осадка.

**Количественное опредѣленіе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**  совершается такъ: 25 гр. сѣрноватистонатровой соли растворяются въ литръ воды; берутъ 25 к. с. этого раствора, прибавляютъ къ нимъ крахмального клейстера и титруютъ  $\frac{1}{10}$ -нормальнымъ растворомъ іода до появленія не исчезающаго синяго окрашиванія; 1 к. с.  $\frac{1}{10}$ -нормальнаго іоднаго раствора соотвѣтствуетъ  $0,024764 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Употребленіе.** Сѣрноватистонатровая соль примѣняется въ объемномъ анализѣ, іодометріи, въ техникѣ (какъ антихлоръ), въ фотографіи (какъ фиксажъ) и пр.

**Продажная сѣрноватистонатровая соль** представляетъ обыкновенно очень чистый препаратъ, содержащій около 2% влаги и около 98%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

147. Сѣрножелѣзноамміачная соль,  $(\text{SO}_4)_2 \text{Fe} (\text{NH}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
Мол. в. 391,30.

Ferro-Ammonium sulfuricum.

**Приготовленіе.** 1 ч. чистаго купороснаго масла разбавляютъ 2 ч. воды и полученную такимъ образомъ слабую  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дѣлятъ на двѣ равныя части. Одну изъ нихъ нагрѣваютъ съ не-ржавымъ желѣзомъ (гвозди, проволоки) до прекращенія выдѣ-ленія водорода, а другую насыщаютъ углекислымъ аммоніемъ, при нагрѣваніи, до щелочной реакціи. Жидкости процѣживаются и къ каждой изъ нихъ прибавляютъ немного  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и на-грѣтыя смѣшиваются въ фарфоровой чашкѣ. По охлажденіи раствора изъ него выдѣляется синевато-бѣлый кристаллическій осадокъ, который промывается слабымъ спиртомъ (2 ч. спирта и 1 ч. воды) и затѣмъ высушивается между пропускной бу-магой. Сохраняется онъ въ закрытыхъ стеклянкахъ.

Сѣрножелѣзноамміачная соль получается гораздо проще смѣшеніемъ равныхъ вѣсовыхъ частей чистаго желѣзнаго купо-роса (не содержащаго бурыхъ кусковъ) и такого же сѣрно-кислаго аммонія, раствореніемъ смѣси въ дистиллированной водѣ, подкисленіемъ жидкости  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпариваніемъ ея, при постоянномъ размѣшиваніи, на водяной банѣ до кристаллизаціи.

**Испытаніе.** Растворъ соли, подкисленный сѣрной кислотой, не долженъ окрашиваться отъ роданистаго калия.

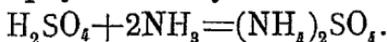
**Употребленіе.** *Моргъ* предложилъ употреблять эту соль для установленія титра раствора хамелеона.

148. Сѣрнокислый аммоній,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Мол. в. 131,84.

Ammonium sulfuricum.

**Приготовленіе.** Сѣрноамміачная соль получается насыщеніемъ углекислаго аммонія слабой сѣрной кислотой до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе углекислоты. Полученный рас-творъ процѣживается, упаривается до  $28^\circ \text{B}$ . и оставляется для кристаллизаціи.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  добывается также дѣйствіемъ газообразнаго ам-міака на слабую сѣрную кислоту:



Соль сохраняется въ закрытыхъ стеклянкахъ.

**Свойства.** Сѣрнокислый аммоній представляетъ бѣлый кри-сталлическій порошокъ, не измѣняющійся на воздухѣ и обла-

дающій соленымъ вкусомъ. Онъ легко растворяется въ водѣ и не растворяется въ спиртѣ.

100 ч. воды растворяютъ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :

t°	Сѣрнокисл. аммонія %	t°	Сѣрнокисл. аммонія %	t°	Сѣрнокисл. аммонія %
0	71,00	40	81,60	80	92,20
10	73,65	50	84,25	90	94,85
20	76,30	60	86,90	100	97,50
30	78,95	70	89,55	—	—

**Испытаніе.** Чистая соль должна давать совершенно прозрачный растворъ въ водѣ. При нагрѣваніи ея на платиновой пластинкѣ она должна совершенно улетучиваться. Водный растворъ сѣрнокислаго аммонія, подкисленный азотной кислотой, не долженъ давать мути отъ  $\text{AgNO}_3$  (*хлоръ*). Присутствіе *роданистаго аммонія* узнается съ помощью солей окиси желѣза (*отсутствіе краснаго окраиванія*).

Растворъ сѣрнокислаго аммонія не долженъ измѣняться отъ сѣроводорода и сѣрнистаго аммонія (*металлы*). Испытаніе на *фосфорную* и *мышьяковую* кислоты производится также, какъ и при нашатырѣ (см. стр. 154).

**Количественное опредѣленіе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$**  въ растворѣ производится съ помощью ареометра и нижеслѣдующей таблицы *Шиффа*. Удѣльный вѣсъ раствора сѣрноамміачной соли при 19° (*Шиффъ*).

Уд. вѣсъ.	Проп. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Уд. вѣсъ.	Проп. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Уд. вѣсъ.	Проп. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
1.0057	1	1.1035	18	1.2004	35
1.0115	2	1.1092	19	1.2060	36
1.0172	3	1.1149	20	1.2116	37
1.0230	4	1.1207	21	1.2172	38
1.0287	5	1.1265	22	1.2228	39
1.0345	6	1.1323	23	1.2284	40
1.0403	7	1.1381	24	1.2343	41
1.0460	8	1.1439	25	1.2402	42
1.0518	9	1.1496	26	1.2462	43
1.0575	10	1.1554	27	1.2522	44
1.0632	11	1.1612	28	1.2583	45
1.0690	12	1.1670	29	1.2644	46
1.0747	13	1.1724	30	1.2705	47
1.0805	14	1.1780	31	1.2766	48
1.0862	15	1.1836	32	1.2828	49
1.0920	16	1.1892	33	1.2890	50
1.0977	17	1.1948	34		

**Употребленіе.**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  употребляется въ лабораторіяхъ главнымъ образомъ для отдѣленія сѣрноокислаго кальція (растворимаго въ сѣрноокисломъ аммоніѣ) отъ сѣрноокислаго стронція. Кромѣ того сѣрноокислый аммоній служитъ также для приготовления сѣрнокислагоамміачной соли.

**Продажный сѣрноокислый аммоній.** Кромѣ хорошаго препарата, употребляемаго для аналитическихъ цѣлей, въ продажѣ имѣется также техническій сѣрноокислый аммоній, нерѣдко окрашенный въ зеленый цвѣтъ и содержащій *мыльнякъ и роданистыя соединенія*.

### 149. Сѣрноокислый анилинъ, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### Anilinum sulfuricum.

**Приготовленіе.** Сѣрноокислый анилинъ образуется дѣйствіемъ слабой сѣрной кислоты на анилинъ. Растворъ процѣживается и упаривается до кристаллизаціи.

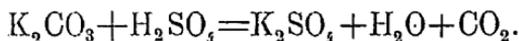
**Свойства.** Сѣрноокислый анилинъ представляетъ бѣлую кристаллическую соль, имѣющую форму блестящихъ чешуйчатыхъ листовъ. Въ водѣ онъ хорошо растворяется, въ алкоголь труднѣе, эфиръ же на него не дѣйствуетъ вовсе.

**Употребленіе** см. азотная кислота. Употребляется также въ микроскопической техникѣ, какъ реактивъ на древесинное вещество (*миллингъ*). Употребляется водный растворъ для обнаруженія одеревенѣлыхъ стѣнокъ клѣточныхъ и слоевъ, которыя принимаютъ *желтую окраску*, по прибавленіи къ тонкому разрѣзу ткани капли реактива; окраска усиливается отъ прибавленія капли слабой сѣрной кислоты.

### 150. Сѣрноокислый калий, $\text{K}_2\text{SO}_4$ , Мол. в. 173,88.

#### Kalium sulfuricum.

**Приготовленіе.**  $\text{K}_2\text{SO}_4$  получается дѣйствіемъ слабой сѣрной кислоты на поташъ:



Растворъ профильтровывается и упаривается до кристаллизаціи.

**Свойства.** Сѣрнокалиевая соль кристаллизуется въ видѣ мелкихъ, безцвѣтныхъ твердыхъ пирамидъ или четырехстороннихъ призмъ горькосоленаго вкуса. Она легко растворяется въ водѣ и вовсе нерастворима въ спиртѣ.

100 ч. воды растворяют  $K_2SO_4$  по *Gay-Lussac'y*.

$t^\circ$ .	$K_2SO_4$ %	$t^\circ$ .	$K_2SO_4$ %	$t^\circ$ .	$K_2SO_4$ %
0°	8,36	49,1	16,91	101,5	26,33
12,7	10,57	63,9	16,29	—	—

*Реакція водныхъ растворовъ нейтральная.* На воздухъ  $K_2SO_4$  не измѣняется.

**Испытаніе.** Чистый сѣрноокислый калий долженъ вполне растворяться въ водѣ; растворъ долженъ быть совершенно безцвѣтнымъ, *показывать среднюю реакцію*, не давать мути или осадковъ отъ прибавленія  $AgNO_3$ ,  $(NH_4)_2S$ , сѣроводородной воды,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $(NH_4)_2C_2O_4$  и не шипѣть отъ прибавки слабой  $HCl$  или  $HNO_3$ .

**Употребленіе.**  $K_2SO_4$  служить для приготовленія  $KHSO_4$  и смѣси углекислаго и сѣрнокислаго калия.

**151. Сѣрноокислый натрій (глауберова соль),  $Na_2SO_4 + 10H_2O$ ,  
Мол. в. 321,42.**

*Natrium sulfuricum.*

**Приготовленіе.**  $Na_2SO_4$  получается дѣйствіемъ слабой сѣрной кислоты на чистую соду. Растворъ профильтровывается и упаривается до кристаллизаціи.

**Свойства.** Глауберова соль хорошо растворима въ водѣ. Изъ водныхъ растворовъ кристаллизуется большими безцвѣтными моноклиническими столбиками, имѣющими горько-соленый вкусъ. На воздухъ они вывѣтриваются, т. е. выдѣляютъ воду и распадаются въ бѣлый порошокъ.  $Na_2SO_4$  замѣчателенъ способностью образовать при  $33^\circ C$ . такъ-называемый пересыщенный растворъ, изъ котораго, по прибавленіи спирта или по охлажденіи до  $5^\circ$ , выдѣляются прозрачные кристаллы состава  $Na_2SO_4 + 7H_2O$ . Глауберова соль плавится при  $34^\circ$ .

*Реакція водныхъ растворовъ нейтральная.*

100 ч. воды растворяют слѣдующія количества  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ :

$t^\circ$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	$t^\circ$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$
0°	5,02	12,16	28,76	37,35	161,53
10,10	9,30	23,04	30,00	40,00	184,09
11,67	10,12	26,38	30,75	43,05	215,77
13,00	11,20	—	31,84	47,37	270,22
13,30	11,74	31,33	32,73	50,65	322,12
15,00	13,20	35,96	33,00	50,76	323,13
16,00	14,30	—	33,88	50,04	312,11
17,00	15,60	—	40,15	48,78	291,44
17,91	16,73	48,28	45,04	47,81	276,91
18,00	16,80	48,41	50,40	46,82	262,35
19,00	18,10	—	59,79	45,42	244,30
20,00	19,40	58,35	70,61	44,35	229,70
25,00	28,00	98,48	84,42	42,96	217,30
25,05	28,11	99,48	103,17	42,65	210,20
26,00	30,00	109,81			

Удѣльный вѣсъ раствора сѣрнонатріевой соли при  $19^\circ$  (Шуфз).

Уд. вѣсъ.	Проп. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	Проп. $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Уд. вѣсъ.	Проп. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	Проп. $\text{Na}_2\text{SO}_4$
1.0040	1	0.441	0.0642	16	7.056
1.0079	2	0.881	0.0683	17	7.497
1.0118	3	1.323	1.0725	18	7.938
1.0158	4	1.764	1.0766	19	8.379
1.0198	5	2.205	1.0807	20	8.820
1.0238	6	2.646	1.0849	21	9.261
1.0278	7	3.087	1.0890	22	9.702
1.0318	8	3.528	1.0931	23	10.143
1.0358	9	3.969	1.0973	24	10.584
1.0398	10	4.410	1.1015	25	11.025
1.0439	11	4.851	1.1057	26	11.466
1.0479	12	5.292	1.1100	27	11.907
1.0520	13	5.733	1.1142	28	12.348
1.0560	14	6.174	1.1184	29	12.789
1.0601	15	6.615	1.1226	30	13.230

Испытаніе. Чистый сѣрноокислый натрій не долженъ содержать  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  и др. примѣсей. Онъ долженъ растворяться въ водѣ безъ остатка, давая вполне прозрачный растворъ, не измѣняющійся отъ прибавленія  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Растворъ 5 гр. сѣрноокислаго натрія въ 50 к. с. воды не долженъ измѣняться отъ

дѣйствія амміака, хлористаго аммонія и фосфорнокислаго натрія (*отсутствіе магнезія*); на *мышьякъ* пробують въ аппаратъ *Марша*, приче́мъ нужно соблюдать тѣ же условія, что и для углекислаго натрія; см. испытаніе соды.

**Количественное опредѣленіе сѣрнокислаго натрія** производится такъ же, какъ и при кисломъ сѣрнокисломъ натріѣ (см. стр. 115).

**Употребленіе.** См. приготовленіе кислаго сѣрнокислаго натрія и сѣрнистаго натрія.

## 152. Таннинъ (дубильная кислота), $C_{14}H_{10}O_9$ , Мол. в. 321,22.

### Tanninum (acidum tannicum).

**Приготовленіе.** Дубильная кислота (или таннинъ) получается изъ различныхъ видовъ чернильныхъ орѣшковъ (лучше всего брать китайскіе и японскіе, содержащіе до 75% таннина) слѣдующимъ образомъ: орѣшки превращаются въ крупный равномерный порошокъ и обрабатываются нѣсколько разъ смѣсью изъ 12 ч. ээира и 3 ч. виннаго спирта. Полученный такимъ образомъ растворъ разбавляется  $\frac{1}{3}$  по объему воды, хорошенько взбалтывается и вливается въ стеклянную воронку, снабженную внизу краномъ. Черезъ нѣкоторое время жидкость раздѣляется на два слоя, изъ которыхъ нижній имѣетъ консистенцію густого сиропа, а верхній состоитъ главнымъ образомъ изъ ээира, въ которомъ растворены небольшія количества дубильной кислоты, галловой кислоты, жира, смолы, хлорофила и красящихъ веществъ. Нижній слой выпускается черезъ кранъ въ фарфоровую чашку и, при постоянномъ размѣшиваніи, выпаривается на водяной банѣ до-суха. Сухой остатокъ снова растворяется въ водѣ, процеживается и упаривается вторично. Масса растирается въ ступкѣ въ грубый порошокъ.

Если желаютъ получить очень чистый таннинъ, то полученный вышеописаннымъ способомъ водный экстрактъ таннина діализируютъ, чѣмъ освобождаютъ его отъ примѣсей (галловой кислоты, солей органическихъ кислотъ, сахара и др.) поскольку онѣ являются кристаллоидами. Діализъ должно производить по возможности быстро во избѣжаніе перехода части таннина въ галловую кислоту.

**Свойства.** Таннинъ представляетъ аморфный блѣдно-желтый негигроскопическій порошокъ, не имѣющій запаха. Онъ обладаетъ сильно вяжущимъ вкусомъ; при нагрѣваніи сгораетъ безъ остатка. Легко растворяется въ водѣ, спиртѣ, укусуномъ ээирѣ и глицеринѣ и нерастворимъ въ чистомъ (не содержа-

щемъ спирта) эфиръ, хлороформъ, сѣроуглеродъ, бензолъ и эфирныхъ маслахъ.

При нагреваніи таннина до  $210^{\circ}$  получается *тирогаллоль*, при кипяченіи съ разведенной кислотой (сѣрной, соляной) или ѣдкой щелочью таннинъ переходитъ въ *галловую кислоту* [ $C_6H_2(OH)_3CO_2H$ ]. Таннинъ представляетъ изъ себя *дигалловую кислоту* (ангидридъ галловой).

*Водные растворы таннина показываютъ слабокислую реакцію*; если смѣшать ихъ съ слабыми щелочами \*), то они сначала принимаютъ *красновато-коричневое окрашиваніе*, которое на воздухѣ переходитъ въ *грязновато-зеленый цвѣтъ*. Соли окиси железа производятъ въ водныхъ растворахъ таннина *синевато-черное окрашиваніе*. Растворы солей тяжелыхъ металловъ даютъ съ танниномъ *нерастворимые аморфные осадки*. Таннинъ осаждаетъ клей, осаждаетъ и свертываетъ бѣлокъ, желатину, слизи, крахмаль, большинство алкалоидовъ \*\*). Животная кожа, окись цинка и окись мѣди извлекаютъ вполне таннинъ изъ его растворовъ. На растворы солей серебра и золота дубильная кислота дѣйствуетъ восстанавливающимъ образомъ (*Nager*). Если къ слабому водному раствору таннина прибавить хлорной воды и небольшого количества амміака или буры, то жидкость окрашивается въ красивый, быстро исчезающій, красный цвѣтъ.

**Испытаніе.** Чистый таннинъ долженъ вполне растворяться въ водѣ. Водный растворъ долженъ быть слегка желтоватымъ, но совершенно прозрачнымъ, и не долженъ давать мути отъ прибавленія спирта. При сжиганіи таннина должны оставаться небольшіе слѣды золы.

**Употребленіе.** I. Въ виду того, что ѣдкія щелочи (въ особенности амміакъ), прибавленныя къ раствору таннина, производятъ въ этомъ послѣднемъ *красное окрашиваніе* (съ отгнками до буро-краснаго, смотря по крѣпости раствора), которое спустя нѣкоторое время принимаетъ на воздухѣ *грязновато-зеленый цвѣтъ*, *W. Bachmeyer (Fresenius: Z. f. a. Chemie, 1881, стр. 234)* предлагаетъ употреблять растворъ таннина, какъ реактивъ на ѣдкія щелочи. По изслѣдованіямъ *Bachmeyer*'а видно, что реакція эта настолько чувствительна, что 1 ч. ѣдкаго кали или амміака, разбавленная въ 1000000 ч. воды, можетъ быть спустя нѣсколько часовъ очень легко открыта.

\*) Отъ известковой воды получается синевато-зеленое окрашиваніе, а отъ ѣдкаго барита—голубовато-зеленое.

\*\*) Растворъ таннина образуетъ въ растворахъ многихъ алкалоидовъ, подкисленныхъ  $H_2SO_4$ , бѣлые или желтоватые клочковатые осадки, растворимые въ спиртѣ, уксусной кислотѣ и амміачныхъ соляхъ.

II. Растворъ танина употребляется очень часто въ лабораторіяхъ сахарныхъ заводовъ вмѣстѣ съ свинцовымъ уксусомъ для освѣтленія сахарныхъ жидкостей. Необходимый для этой цѣли таниновый растворъ готовится раствореніемъ 25 гр. танина въ 50 к. с. спирта. Полученная такимъ образомъ жидкость разбавляется 200 к. с. дистиллированной воды и процѣживается.

III. Танинъ можетъ служить реактивомъ на соли окиси желѣза, и

IV. Реактивомъ на нѣкоторые алкалоиды.

### 153. Тимоль, $C_8H_8(CN_3)(C_3H_7)OH$ , Мол. в. 149,66.

#### Thymol (Acidum thymicum).

**Приготовленіе.** Находится вмѣстѣ съ карвакроломъ, цимоломъ въ эфирномъ маслѣ душистаго тиміана (*Thymus Vulgaris*) въ количествѣ отъ 20 — 40%. Эфирное масло взбалтывается въ дѣлительной воронкѣ съ равнымъ количествомъ теплаго раствора ѣдкаго натра (уд. в. 1,33), черезъ нѣкоторое время смѣсь разбавляется тройнымъ количествомъ горячей воды; водный растворъ, содержащій *тимолятъ натрія*, отдѣляется и разлагается соляной кислотой. Тимоль очищается перегонкой и кристаллизаціей на холоду.

**Свойства.** Тимоль образуетъ крупныя моноклиническія кристаллы съ темп. плавленія въ  $50^\circ$  и темп. кипѣнія  $230^\circ$ ; уд. в. 1,028. При  $100^\circ$  тимоль легко улетучивается, перегоняется съ парами воды. Имѣетъ характерный и пріятный запахъ. Тимоль легко растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, въ водѣ растворимость его очень незначительная (1:1200). *Спиртовый растворъ тимола обладаетъ нейтральной реакціей.*

**Испытаніе.** Температура плавленія и кипѣнія вполне характеризуютъ препаратъ (см. свойства).

**Употребленіе.** *Leiken* \*) предложилъ пользоваться тимоломъ въ качествѣ реактива на сахаръ вмѣсто  $\alpha$ -нафтола (см. стр. 152). Къ нѣсколькимъ каплямъ испытуемой жидкости прибавляютъ 1 каплю 20% спиртоваго раствора тимола и 6—10 капель *критичной* сѣрной кислоты; смѣсь нѣсколько подогрѣвается и взбалтывается — появляется характерное *парминово-красное окрашиваніе*. При приливаніи воды выпадаетъ осадокъ, растворимый съ желтымъ цвѣтомъ въ спиртѣ, эфирѣ и ѣдкомъ кали. Алкалоиды не даютъ этой реакціи.

\*) *Apotheker Zeit.*, 1,246.

*Molisch* предложил тимоль какъ реактивъ на кониферинъ (Arch. d. Pharm. 1887 г., стр. 309).

**Продажный тимоль.** Существуетъ хороший препаратъ *Thymol purissimum*.

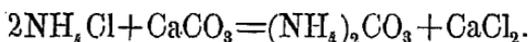
### 154. Троммеровъ реактивъ \*).

Водный растворъ мѣднаго купороса съ послѣдующей обработкой ѣдкимъ кали и нагрѣваніемъ составляетъ реактивъ на сахаръ и глюкозу: синее окрашиваніе при нагрѣваніи указываетъ на присутствіе тростниковаго сахара, красное (отъ появленія осадка закиси мѣди)—на присутствіе винограднаго сахара или глюкозы. Для полученія реакціи не очень тонкіе разрывы ткани смачиваются на предметномъ стеклѣ растворомъ купороса и, по удаленіи его, растворомъ ѣдкаго кали и осторожно нагрѣваются. Тотъ же реактивъ окрашиваетъ бѣлковыя вещества и безъ нагрѣванія въ фіолетовый цвѣтъ.

### 155. Углекислый аммоній, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , Мол. в. 253,59.

#### *Ammonium carbonicum.*

**Приготовленіе.** Углекислый аммоній получается при накаливаніи смѣси известняка съ сѣрнокислымъ аммоніемъ или съ нашатыремъ:



Полученная средняя углеамміачная соль сильно пахнетъ амміакомъ, легко растворяется въ водѣ, трудно въ спиртѣ и чрезвычайно быстро разлагается на воздухѣ, выдѣляя амміакъ и переходя въ смѣсь средней и кислой соли  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Продажная соль имѣетъ именно этотъ составъ; очищаютъ ее перекристаллизацией. Сухая соль сохраняется въ стеклянныхъ банкахъ съ притертыми пробками.

**Свойства.** Углекислый аммоній представляется въ видѣ бѣлой просвѣчивающейся кристаллической массы, легко выѣтривающейся на воздухѣ и становящейся вслѣдствіе этого непрозрачной. Онъ имѣетъ сильный амміачный запахъ и острощелочной вкусъ. Уже при слабомъ нагрѣваніи вполне улетучивается безъ разложенія. Отъ дѣйствія воздуха онъ превращается въ двууглекислый аммоній  $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ . Легко растворяется въ водѣ.

\*) Здѣсь приводится примѣненіе реактива только въ микроскопической техникѣ.

100 ч. воды растворяют углекислаго аммонія:

1°/	% соли	1°	% соли	1°	% соли
13	25	32,2	37	49	50
16,7	30,3	40,6	41,6		

*Реакція водныхъ растворовъ щелочная.*

**Испытаніе.** Чистый углекислый аммоній долженъ улетучиваться безъ остатка при нагрѣваніи на платиновомъ листкѣ. Растворъ его, подкисленный азотной кислотой, не долженъ давать мути или осадка отъ прибавленія  $\text{AgNO}_3$  \*) и  $\text{BaCl}_2$ . Щавелевокислый аммоній не долженъ произвести мути или осадка (отсутствіе  $\text{CaCO}_3$ ). Растворъ углекислаго аммонія, пересыщенный азотной кислотой, долженъ оставить при выпариваніи въ водяной банѣ бѣлый осадокъ; если же онъ окрашенъ, то это указываетъ на присутствіе *смолистыхъ веществъ*. Отъ хлороформа и хлорной воды или отъ сѣроуглерода не должно получиться *фіолетоваго* или *розовато-фіолетоваго окрашиванія* (отсутствіе іодистаго аммонія). Растворъ углекислаго аммонія, подкисленный уксусной кислотой, не долженъ измѣняться при пропусканіи въ него сѣроводорода.

**Количественное опредѣленіе углекислаго аммонія.** При помощи нижеслѣдующей таблицы можно по уд. в. судить о количествѣ соли въ растворѣ.

Уд. в. раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$  при  $15^\circ$ .

Уд. вѣсъ	Прод. угле-амміачн. соли						
1.005	1.66	1.045	13.36	1.080	23.78	1.115	35.08
1.010	3.18	1.050	14.83	1.085	25.31	1.120	36.88
1.015	4.60	1.055	16.16	1.090	26.82	1.125	38.71
1.020	6.04	1.060	17.70	1.095	28.33	1.130	40.34
1.025	7.49	1.065	19.18	1.100	29.93	1.135	42.20
1.030	8.93	1.070	20.70	1.105	31.77	1.140	44.29
1.035	10.35	1.075	22.25	1.110	33.45	1.144	44.90
1.040	11.86						

\*) Если отъ  $\text{AgNO}_3$  получается муть или осадокъ, не растворяющійся въ амміакѣ, то это указываетъ на присутствіе *іодистаго аммонія*.

**Употребленіе.** При систематическомъ ходѣ анализа углеаммиачная соль служитъ главнымъ образомъ для отдѣленія барія, кальція и стронція отъ магнія, который не осаждается углекислымъ аммоніемъ въ присутствіи аммиачныхъ солей. Кромѣ того углекислый аммоній служитъ также для отдѣленія растворимаго въ немъ сѣрнистаго мышьяка отъ нерастворимой сѣрнистой сурьмы.

**Продажный углекислый аммоній.** Техническій препаратъ обыкновенно окрашенъ въ красный цвѣтъ и непригоденъ для аналитическихъ цѣлей. Спеціальныи препаратъ довольно чистъ; препараты англійскаго происхожденія нерѣдко содержатъ іодъ.

## 156. Углекислый барій, $\text{BaCO}_3$ , Мол. в. 196,71.

### Barium carbonicum.

**Приготовленіе.** Къ нагрѣтому до кипѣнія раствору кристаллическаго хлористаго барія прибавляютъ растворъ углекислаго аммонія \*) (содержащаго въ небольшомъ количествѣ свободный аммиакъ) до тѣхъ поръ, пока происходитъ осадокъ. Полученный такимъ образомъ  $\text{BaCO}_3$  собирается на фильтръ и промывается дистиллированной водою до тѣхъ поръ, пока фильтръ не будетъ давать мути отъ  $\text{AgNO}_3$ . Промытый осадокъ разбавляется водою и сохраняется въ закрытыхъ стеклянныхъ бутылкахъ въ видѣ полужидкой массы, которая взбалтывается каждый разъ передъ употребленіемъ.

**Свойства.** Углекислый барій представляетъ бѣлый тяжелый порошокъ, растворимый въ слабой соляной кислотѣ.

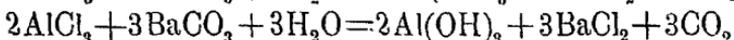
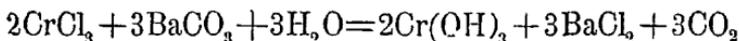
**Испытаніе.**  $\text{BaCO}_3$  растворяется въ слабой соляной кислотѣ, къ раствору прибавляютъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до тѣхъ поръ, пока происходитъ осадокъ. Фильтратъ, смѣшанный со спиртомъ, долженъ быть прозрачнымъ и при выпариваніи въ платиновомъ тиглѣ не долженъ давать огнеупорнаго остатка.

Растворъ углекислаго барія въ разведенной соляной кислотѣ послѣ кипяченія (для удаленія угольной кислоты) не долженъ давать осадка отъ сѣроводорода или отъ аммиака и сѣрнистаго аммонія (*отсутствіе металловъ*). На хлористыя соединенія пробуютъ азотнокислымъ серебромъ, причемъ углекислый барій растворяется въ азотной кислотѣ. 1 гр. углекислаго барія растворяется въ 10<sup>к</sup>. с. разведенной уксусной кислоты, къ

\*) Въмѣсто углекислаго аммонія для полученія  $\text{BaCO}_3$  можно также употреб-  
лять  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

раствору прибавляют каплю индигового раствора и нѣсколько к. с. крѣпкой сѣрной кислоты: жидкость не должна обезцвѣчиваться (*отсутствіе азотной кислоты*).

**Употребленіе.** Углекислый барій разлагаетъ растворы нѣкоторыхъ солей \*), выдѣляя изъ нихъ окислы въ видѣ гидрата или основной соли:



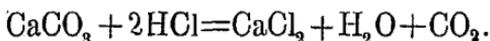
Изъ растворовъ солей окиси желѣза углекислый барій уже при обыкновенной температурѣ осаждаетъ всю окись желѣза въ видѣ основной соли, смѣшанной съ гидратомъ окиси. Въ виду этого  $\text{BaCO}_3$  служитъ средствомъ для отдѣленія однихъ металловъ отъ другихъ и имъ главнымъ образомъ пользуются для отдѣленія глинозема и окиси желѣза отъ закиси марганца, окиси цинка, извести, магнезій и т. д.

**Продажный углекислый барій.** Продажные препараты бываютъ очень различнаго достоинства. Простые сорта не вполне растворяются въ слабой соляной кислотѣ и содержатъ значительную примѣсь хлористыхъ и азотнокислыхъ соединений. Если углекислый барій былъ приготовленъ осажденіемъ раствора хлористаго барія содой или поташомъ, то онъ обыкновенно содержитъ примѣсь щелочи.

## 157. Угольный ангидридъ (углекислота), $\text{CO}_2$ , Мол. в. 43,89.

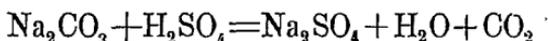
### Acidum carbonicum.

**Приготовленіе.** Углекислота получается дѣйствіемъ слабой соляной или сѣрной кислоты на мѣль или мраморъ въ аппаратѣ *Киппа*.



Выдѣляющійся газъ обыкновенно увлекаетъ съ собой черезъ газоотводную трубку нѣкоторое количество хлористаго водорода, отъ котораго легко избавиться, пропуская газъ черезъ вульфову стклянку съ водой. Если нужно имѣть сухой углекислый газъ, то ставятъ вторую вульфову стклянку съ крѣпкой сѣрной кислотой или же трубку съ хлористымъ кальціемъ.

Если нужно имѣть очень быстрый токъ чистой углекислоты, то дѣйствуютъ на соду слабой сѣрной кислотой:



\*) Въ растворѣ не должно быть сѣрниокислыхъ солей, иначе выдѣлится  $\text{BaSO}_4$ .

**Свойства.** Угольный ангидридъ представляетъ безцвѣтный газъ, не имѣющій запаха и обладающій кисловатымъ вкусомъ. Онъ гораздо тяжелѣе воздуха, такъ что его можно переливать изъ одного сосуда въ другой; онъ окрашиваетъ лакмусовую бумагу въ *слабо-красный* цвѣтъ \*), хорошо поглощается ѣдкимъ кали, не горитъ и не поддерживаетъ горѣнія. При давленіи 36 атмосферъ (при 0°) угольный ангидридъ сгущается въ безцвѣтную жидкость. Онъ легко растворимъ въ водѣ; 1 литръ воды при 0° и 760 мм. барометрическаго давленія растворяетъ 1,7967 литр. углекислоты, при 15°—1,002 литр.

Присутствіе углекислоты можно открыть при помощи ниже-слѣдующихъ реакцій:

1) *Хлористый барій* и *хлористый кальцій* даютъ съ растворами среднихъ углекислыхъ щелочей *бѣлые осадки углекислаго кальція* и *углекислаго барія*. При дѣйствіи свободнаго угольнаго ангидрида — ни хлористый барій, ни хлористый кальцій не даютъ осадка.

2) *Азотнокислый баритъ*, приходя въ соприкосновеніе съ растворами углекислыхъ щелочей, даетъ *бѣлый осадокъ*  $\text{BaCO}_3$ , растворяющійся съ шипѣніемъ въ  $\text{HCl}$ .

3) *Известковая* и *баритовая вода* даютъ бѣлые осадки съ углекислыми солями или при пропусканіи черезъ нихъ угольнаго ангидрида.

4) Всѣ углекислыя соли разлагаются съ шипѣніемъ отъ дѣйствія кислотъ.

**Употребленіе.** Подобно тому какъ баритовая и известковая воды служатъ для открытія углекислоты, такъ и  $\text{CO}_2$ , слѣдовательно, можетъ служить для открытія  $\text{Ba(OH)}_2$  и  $\text{Ca(OH)}_2$ . Кромѣ того углекислота въ лабораторіяхъ употребляется для полученія основнаго углекислаго свинца (свинцовыхъ бѣлилъ), кислаго углекислаго калия ( $\text{KHCO}_3$ ), кислаго углекислаго натрія ( $\text{NaHCO}_3$ ) и т. п.

**Продажный угольный ангидридъ.** Угольная кислота поступаетъ въ продажу въ жидкомъ видѣ въ стальныхъ цилиндрахъ. *Grünhut* \*\*), подробно изслѣдовавшій продажную жидкую кислоту, нашелъ, что она обыкновенно почти не содержитъ газообразныхъ примѣсей, такъ какъ эвдіометрическій анализъ ея показывалъ 100% содержаніе  $\text{CO}_2$ . Въ бомбѣ емкостью въ 10 килогр., послѣ удаленія всей углекислоты, остается на днѣ около 70 гр. какой-то бурой жидкости неприятнаго запаха.

\*) При высушиваніи бумаги она теряетъ красный цвѣтъ и снова принимаетъ свой первоначальный синій цвѣтъ.

\*\*) Chem.-Zeit. 1895 г., стр. 505.

Жидкость эта содержитъ глицеринъ, окись желѣза, и углекислота съ примѣсью этой жидкости обезцвѣчиваетъ (при продолжительномъ пропусканіи) слабый растворъ хамелеона и окрашиваетъ въ бурый цвѣтъ крупкую сѣрную кислоту.

## 158. Уксусная кислота, $C_2H_4O_2$ , Мол. в. 59,86

### Acidum aceticum.

**Приготовленіе.** 100 ч. совершенно безводнаго уксуснокислаго натрія ( $C_2H_3NaO_2$ ) смѣшиваются съ 800 ч. англійской сѣрной кислоты и перегоняются. Перегонъ настаивается нѣкоторое время со смѣсью, состоящею изъ 1 ч.  $K_2Cr_2O_7$  и 5 ч. сухого  $C_2H_3NaO_2$ , послѣ чего онъ сливается и снова перегоняется.

Въ лабораторіяхъ употребляется большею частью продажная уксусная кислота; но такъ какъ эта послѣдняя содержитъ очень часто примѣси *соляной* и *сернистой* кислотъ, то она очищается перегонкой въ стеклянной ретортѣ, прибавляя къ ней нѣкоторое количество сухого уксуснокислаго натрія (для удаленія  $HCl$ ) и, въ случаѣ содержанія сѣрнистой кислоты, ее передъ перегонкой настанвають нѣкоторое время съ небольшимъ количествомъ перекиси свинца или мелкоистолченной перекиси марганца, а затѣмъ перегоняють не совсѣмъ до-суха.

Очищенная такимъ образомъ кислота содержитъ еще воду, которую нельзя вполнѣ отдѣлить перегонкой. При замораживаніи водной кислоты льдомъ, кислота затвердѣваетъ, и вода можетъ быть съ нея слита. Повторяя нѣсколько разъ перегонку и замораживаніе, можно получить совершенно чистую безводную кислоту.

**Свойства.** Уксусная кислота—безцвѣтная жидкость съ пронзительнымъ кислымъ запахомъ и ѣдкимъ вкусомъ. Температура кипѣнія  $118—119^\circ$ , уд. в. (при  $0^\circ$ ) 1,08.—При охлажденіи кислота затвердѣваетъ въ кристаллы съ темп. плавленія  $16,7^\circ—17^\circ$ . Кислота, которая остается твердой при температурахъ ниже  $16^\circ$  называется *acidum aceticum glaciale* (кристаллическая или ледяная уксусная кислота). Съ водой уксусная кислота смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ.

*Уксусная кислота ядовита.* Пары ея легко воспламеняются и горять слабо-синеватымъ пламенемъ. Уксусная кислота растворяетъ многія эфирныя масла, смолы и жиры.

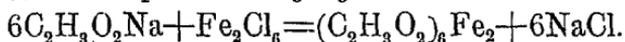
Для открытія уксусной кислоты можно пользоваться ниже слѣдующими реакціями:

1) *Азотнокислая закись ртути* въ свободной уксусной кислотѣ или въ растворахъ уксуснокислыхъ солей производить

бѣлый кристаллическій осадокъ *уксуснокислой закиси ртути*,  $(C_2H_3O_2)_2Hg_2$ , легко растворимый въ избыткѣ реактива.

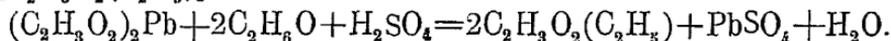
2) *Азотнокислое серебро* производятъ въ нейтральныхъ растворахъ уксуснокислыхъ солей (но не свободной уксусной кислоты) бѣлый осадокъ *уксуснокислаго серебра*  $(C_2H_3AgO_2)$ , легко растворимаго въ аммиакѣ и горячей водѣ.

3) *Хлорное желѣзо* производятъ въ растворѣ свободной уксусной кислоты или ея среднихъ солей красное окрашиваніе, вслѣдствіе образованія *уксуснокислой окиси желѣза*.



При кипяченіи красная жидкость обезцвѣчивается вслѣдствіе выдѣленія *буро-желтаго клочковатаго осадка уксуснокислой окиси желѣза*. Отъ прибавленія HCl жидкость сначала желтѣетъ, а потомъ совершенно обезцвѣчивается. Аммиакъ выдѣляетъ изъ раствора уксуснокислой окиси желѣза всю окись въ видѣ гидрата (*Фрезениусъ*).

4) При нагрѣваніи уксуснокислыхъ солей съ *крѣпкой сѣрной кислотой* выдѣляются пары уксусной кислоты. Отъ дѣйствія смѣси крѣпкой  $H_2SO_4$  и спирта на уксуснокислыя соли (при нагрѣваніи) выдѣляется уксуснокислый эфиръ  $[C_2H_3O_2(C_2H_5)]$ :



5) При нагрѣваніи въ стеклянной трубкѣ сухихъ уксуснокислыхъ солей съ мышьяковистымъ ангидридомъ образуется *окись кадмия*, отличающаяся крайне неприятнымъ запахомъ.

**Испытаніе.** При выпариваніи 10 гр. кислоты не должно быть остатка. Если выпариваютъ сравнительно большія количества уксусной кислоты, то обыкновенно остается остатокъ, отчасти органическій, способный горѣть; во всякомъ случаѣ 50 гр. чистаго препарата не должны оставлять болѣе 1 мг. 10 гр. испытуемой кислоты разбавляютъ водой до 100 к. с., приливаютъ избытокъ аммиака и затѣмъ сѣрнистаго и щавелевокислаго аммонія: не должно произойти измѣненія даже послѣ продолжительнаго стоянія въ тепломъ мѣстѣ. Пропускаютъ сѣроводородъ въ 20 гр. кислоты, разбавленные водой до 100 к. с.: жидкость не должна потемнѣть (*отсутствіе металловъ и пр.*). 10 гр. кислоты разбавляютъ 150 к. с. воды, растворъ нагрѣвается до кипѣнія и къ нему приливаютъ нѣсколько капель хлористаго барія: жидкость не должна помутнѣть даже послѣ продолжительнаго стоянія (*отсутствіе сѣрной кислоты*). Чистая уксусная кислота не должна обезцвѣчивать при нагрѣваніи раствора индиго (*отсутствіе азотной кислоты*).

*Nessler* (Pharmaceut. Centralhalle 1877, стр. 329) предлагает слѣдующій способъ для опредѣленія примѣси  $H_2SO_4$  въ уксусной кислотѣ (или винѣ). Полоска фильтровальной бумаги длиною въ 30—40 см. погружается нижнимъ концомъ въ испытуемую жидкость на 2—3 см. Жидкость, ясное дѣло, поднимается по этой бумагѣ. Спустя 24 часа бумажка высушивается на водяной банѣ до  $100^\circ$  (не больше). Если въ уксусѣ находилась  $H_2SO_4$ , то бумажка *чернитъ* или *окрашивается въ бурый цвѣтъ*. Присутствие сахара вредитъ чувствительности реакціи.

*Mohr* (*Fresenius*: Z. f. a. Chemie 1874 г., стр. 321) предлагает слѣдующій способъ для открытія присутствія сѣрной кислоты въ уксусѣ (или винѣ). Къ части испытуемой жидкости прибавляютъ кристалликъ тростниковаго сахара и выпариваютъ эту смѣсь на водяной банѣ до-суха. Если имѣлась сѣрная кислота, то остатокъ окрашивается въ темный или черный цвѣтъ.

*Strahle* (см. тотъ же журналъ, 1874 г., стр. 459) пробуетъ уксусъ на минеральныя кислоты съ помощью щавелевокислой извести, которая не растворяется въ уксусной кислотѣ, а растворяется только въ минеральныхъ кислотахъ. Для этой цѣли онъ прибавляетъ къ испытуемому уксусу растворы хлористаго кальция ( $CaCl_2$ ) и щавелевокислаго аммонія  $[(NH_4)_2C_2O_4]$ . При отсутствіи свободныхъ минеральныхъ кислотъ образуется муть. Вполнѣ чистая уксусная кислота не обезцвѣчиваетъ марганцовокислаго калия. Примѣси *муравьиной кислоты и фурфурола* ( $C_5H_4O_2$ ) открываются прибавкою раствора серебра и подогрѣваніемъ смѣси въ теченіе  $\frac{1}{4}$  часа. Въ случаѣ присутствія этихъ примѣсей происходитъ потемнѣніе жидкости или осажденіе серебра.

Примѣси минеральныхъ кислотъ въ уксусной кислотѣ можно также открыть съ помощью реактива *Huber*'а (см. послѣдній) или раствора метилфіолета (*Witz*) \*):

5 гр. кислоты разбавляются водой до 50 к. с., къ раствору приливаютъ азотной кислоты и нѣсколько капель раствора азотнокислаго серебра; жидкость не должна помутнѣть (*отсутствіе соляной кислоты*). 5 гр. кислоты, разбавленные до 15 к. с. водой, не должны обезцвѣчивать 3 к. с.  $\frac{1}{100}$ -нормальнаго раствора

\*) *A. Hilger* (*Fresenius*: Z. f. a. Chemie 1877, стр. 118) подтверждаетъ пригодность предложеннаго *Witz*'омъ метилфіолета для открытія минеральныхъ кислотъ въ уксусной кислотѣ. Дѣло въ томъ, что уксусная кислота не измѣняетъ цвѣта метилфіолета; минеральныя же кислоты окрашиваютъ его въ синеватый или зеленый цвѣтъ (смотря по крѣпости):

1) Если въ  $C_2H_4O_2$  содержится  $\frac{1}{5}\%$   $H_2SO_4$ , то метилфіолетъ окрашивается въ *синій цвѣтъ*; при  $\frac{1}{2}\%$   $H_2SO_4$ —въ *синевато-зеленый*; при  $1\%$   $H_2SO_4$ —въ интенсивный *зеленый цвѣтъ*.

2) Уксусная кислота, содержащая  $\frac{1}{10}\%$   $HCl$ , вызываетъ тотчасъ же *синее* окрашиваніе; при  $\frac{1}{5}\%$   $HCl$  получается *зеленая* окраска; при  $1\%$   $HCl$  окраска метилфіолета совершенно исчезаетъ.

хамелеона при стояніи въ теченіе  $\frac{1}{4}$  часа (отсутствіе эмпирическихъ (пригорѣлыхъ) веществъ).

При смѣшеніи съ известковой водой не должно появляться мути или осадка (щавелевая и винная кислоты). Безводная уксусная кислота даетъ при смѣшеніи съ  $CS_2$  совершенно прозрачный растворъ, который мутнѣетъ тотчасъ же по прибавленіи воды. Такимъ образомъ можно открыть даже самыя малыя количества воды въ уксусной кислотѣ.

Количественное опредѣленіе содержанія уксусной кислоты въ препаратѣ сводится къ титрованію нормальнымъ растворомъ ѣдкой щелочи. 1 к. с. нормального раствора соотвѣтствуетъ 0,05986  $C_2H_4O_2$ .

О крѣпости кислоты можно также судить по температурѣ ея затвердѣванія; чѣмъ крѣпче кислота, тѣмъ легче она затвердѣваетъ.

Кислота съ содержаніемъ воды въ 0,5% затвердѣваетъ при + 15,65°  
 » » » » 2,91% » » + 11,95°  
 » » » » 6,54% » » + 7,1°  
 » » » » 49,4% » » - 19,8°

Крѣпость уксусной кислоты опредѣляется съ помощью ниже слѣдующей таблицы *Oudemans'a*.

Таблица *Oudemans'a*.

$C_2H_4O_2$ %	Уд. вѣсъ при 15°						
0	0,9992	26	1,0363	52	1,0631	78	1,0748
1	1,0007	27	1,0375	53	1,0638	79	1,0748
2	1,0022	28	1,0388	54	1,0646	80	1,0748
3	1,0037	29	1,0400	55	1,0653	81	1,0747
4	1,0052	30	1,0412	56	1,0660	82	1,0746
5	1,0067	31	1,0424	57	1,0666	83	1,0744
6	1,0083	32	1,0436	58	1,0673	84	1,0742
7	1,0098	33	1,0447	59	1,0679	85	1,0739
8	1,0113	34	1,0459	60	1,0685	86	1,0736
9	1,0127	35	1,0470	61	1,0691	87	1,0731
10	1,0142	36	1,0481	62	1,0697	88	1,0726
11	1,0157	37	1,0492	63	1,0702	89	1,0720
12	1,0171	38	1,0502	64	1,0707	90	1,0713
13	1,0185	39	1,0513	65	1,0712	91	1,0705
14	1,0200	40	1,0523	66	1,0717	92	1,0696
15	1,0214	41	1,0533	67	1,0721	93	1,0686
16	1,0228	42	1,0543	68	1,0725	94	1,0674
17	1,0242	43	1,0552	69	1,0729	95	1,0660
18	1,0256	44	1,0562	70	1,0733	96	1,0644
19	1,0270	45	1,0571	71	1,0737	97	1,0625
20	1,0284	46	1,0580	72	1,0740	98	1,0604
21	1,0298	47	1,0589	73	1,0742	99	1,0580
22	1,0311	48	1,0598	74	1,0744	100	1,0553
23	1,0324	49	1,0607	75	1,0746		
24	1,0337	50	1,0615	76	1,0747		
25	1,0350	51	1,0623	77	1,0748		

**Употребленіе.** При качественныхъ анализахъ уксусная кислота употребляется для подкисленія жидкостей главнымъ образомъ тогда, когда почему-либо приходится избѣгать минеральныхъ кислотъ. Кромѣ того ею пользуются для отличія щавелево-кальціевой соли отъ фосфорной. Она служитъ также для приготовления уксуснокислыхъ солей: уксуснокислаго натрія, свинцоваго сахара и т. д.

Сохраняють уксусную кислоту въ хорошо закрытыхъ стеклянкахъ.

**Продажная уксусная кислота.** Въ продажѣ имѣются слѣдующіе препараты: 1) *acidum aceticum glaciale*—очень чистый препаратъ, выдерживающій всѣ приведенныя нами испытанія, содержать иногда эмпирическія вещества; крѣпость его 99%; 2) *Acidum aceticum purissimum concentratum*—хорошій препаратъ, примѣняемый обыкновенно въ лабораторіяхъ; 3) *Acidum aceticum purum*, уд. в. 1,06 (50%); 4) *Acidum aceticum purissimum*, уд. в. 1,06 и 5) *Acidum aceticum dilutum purum (purissimum)*, уд. в. 1,04 (30%).

Сорта съ обозначеніемъ «*purissimum*» очень чисты, сорта съ обозначеніемъ «*purum*» содержатъ обыкновенно слѣды эмпирическихъ веществъ.

## 159. Уксуснокислая мѣдь (уксусномѣдная соль), $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 216,82.

### *Cuprum aceticum.*

**Приготовленіе.** Чистую уксусномѣдную соль можно получить раствореніемъ мѣди въ избыткѣ слабой уксусной кислоты и выпариваніемъ полученнаго раствора до кристаллизаціи.

**Свойства.** Уксуснокислая мѣдь кристаллизуется въ видѣ темно-зеленыхъ кристалловъ ромбической системы, легко растворимыхъ въ водѣ. 1 ч. соли растворяется въ 134 ч. холодной и въ 5 ч. кипящей воды. На воздухѣ вывѣтривается съ поверхности и въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой совершенно теряетъ свою кристаллизаціонную воду, причемъ становится бѣлой; во влажномъ воздухѣ поглощаетъ воду и опять синѣетъ. Даетъ двойныя соединенія (*швейнфуртскую зелень*) и образуетъ основныя соли, напр. *яръ-мѣдянка*. |

**Употребленіе.** Уксуснокислая мѣдь въ водномъ растворѣ употребляется въ микроскопической техникѣ, какъ реактивъ на смолы, которыя окрашиваются въ изумрудно-зеленый цвѣтъ. Для этого части растеній вымачиваются въ растворѣ этой соли и потомъ

изъ нихъ дѣлаются разрѣзы, которые можно разсматривать въ водѣ и сохранять въ глицеринѣ. Цвѣтъ сохраняется долго.

Ту-же соль, по рецепту *Барбеда*, рекомендуетъ *Страсбургеръ*, какъ реактивъ на сахаръ: 1 часть средней уксусномѣдной соли растворяютъ въ 15 ч. воды и прибавляютъ  $\frac{1}{40}$  часть по объему уксусной кислоты, содержащей 38% кристаллической кислоты. Если разрѣзы вскипятить въ реактивѣ, то черезъ нѣкоторое время осадокъ закиси мѣди укажетъ присутствіе глюкозы. См. также Троммеровъ реактивъ.

**160. Уксуснокислая окись урана,  $(C_2H_3O_2)_2(UrO_2) + 2H_2O$ ,  
Мол. в. 424,56.**

**Uranium aceticum.**

**Приготовление.** 1 ч. урановонатровой соли ( $Na_2Ur_2O_7$ ), приготовленной фабричнымъ путемъ и извѣстной подъ именемъ *урановой желтой краски*, настаиваютъ съ 2 ч. уксусной кислоты, уд. в. 1,038, затѣмъ смѣсь нагреваютъ съ 25 ч. воды, процѣживаютъ и фильтратъ упариваютъ до кристаллизаціи.

**Свойства.** Уксуснокислая окись урана представляетъ желтый порошокъ, растворяющійся въ водѣ и спиртѣ.

**Испытаніе.** Растворъ уксуснокислой окиси урана, смѣшанный съ соляной кислотой, не долженъ измѣняться отъ дѣйствія  $H_2S$ . Отъ углекислаго аммонія долженъ получиться осадокъ, легко растворимый въ избыткѣ реактива. Если къ слабому раствору урановой соли прибавить немного сѣрной кислоты и 1—2 капли марганцовокислаго калия, то жидкость должна покраснѣть (*отсутствіе солей закиси урана*)

**Употребленіе** см. свойства фосфорной кислоты (7).

**Продажная уксуснокислая окись урана.** Хорошій препаратъ *Uranium aceticum purissimum*. Продажные препараты очень часто содержатъ сѣрную кислоту, закись урана и др. примѣси.

**161. Уксуснокислый барій,  $Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ , Мол. в. 272,58.**

**Barium aceticum.**

**Приготовление.** Чистый  $BaCO_3$  растворяется въ слабой  $C_2H_4O_2$ . Растворъ процѣживается и упаривается до кристаллизаціи.

**Свойства.** Бѣлый, кристаллическій, легко растворимый въ водѣ порошокъ.

**Испытаніе.**  $\text{AgNO}_3$  не долженъ давать мути. Открытіе другихъ примѣсей см. хлористый барій.

**Количественное опредѣленіе содержанія**  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  въ препаратѣ сводится къ опредѣленію вѣсовымъ путемъ барія (въ видѣ  $\text{BaSO}_4$ ) и уксусной кислоты перегонкой съ фосфорной кислотой. Подробности см. *Zeitschr. f. angew. Chemie* 1889 г., стр. 25 или *Journ. pr. Ch.* 38, стр. 91.

**Употребленіе.** Уксуснокислый барій применяется вмѣсто хлористаго въ тѣхъ случаяхъ, когда не хотятъ вводить хлористыхъ соединений въ растворъ.

**Продажный уксуснокислый барій.** Кромѣ спеціальнаго препарата *Barium aceticum purissimum* существуютъ препараты, нѣсколько окрашенные въ желтый цвѣтъ и содержащіе примѣсь хлористыхъ соединений.

## 162. Уксуснокислый натрій, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 135,74.

### *Natrium aceticum.*

**Приготовленіе.** Уксуснокислый натрій получается нейтрализованіемъ раствора чистой соды уксусной кислотой, процѣживаніемъ полученной жидкости и упариваніемъ ея до кристаллизаціи.

**Свойства.** Уксуснокислый натрій кристаллизуется съ 3 ч. воды въ видѣ безцвѣтныхъ, прозрачныхъ моноклиническихъ призмъ, легко вывѣтривающихся въ тепломъ воздухѣ. При нагреваніи до  $120^\circ\text{C}$  онъ теряетъ кристаллизационную воду, легко растворяется въ водѣ и спиртѣ.

100 ч. воды растворяютъ  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

°.	% соли.	°.	% соли.	°.	% соли.
6	25	37	42	48	59

*Водные растворы имѣютъ слабо-щелочную реакцію.*

**Испытаніе.** Растворяютъ 1 гр. препарата въ 20 к. с. воды; растворъ этотъ не долженъ измѣняться при пропусканіи сѣроводорода, при прибавленіи азотнокислаго барія и щавелевокислаго аммонія. Подкисленный азотной кислотой растворъ не долженъ давать реакціи на хлоръ съ азотнокислымъ серебромъ; 20 к. с. раствора не должны измѣняться отъ прибавленія 0,5 к. с. раствора  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Удѣльный вѣсъ раствора уксуснокислаго натрія при 17,5°.

Уд. вѣсъ.	Проц. NaC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	Проц. NaC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> + 3H <sup>2</sup> O	Уд. вѣсъ.	Проц. NaC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	Проц. NaC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> + 3H <sup>2</sup> O
1.0000	0	0	1.0960	18.090	30
1.015	3.015	5	1.1130	21.105	35
1.031	6.030	10	1.1305	24.120	40
1.047	9.045	15	1.1485	27.135	45
1.063	12.060	20	1.1670	30.150	50
1.0795	15.075	25			

Количественное опредѣленіе содержанія уксусной кислоты въ препаратѣ производится по методу *Фрезениуса* перегонкой уксуснокислой соли съ фосфорной кислотой и титрованіемъ дестиллята. *Neumann* въ *Zeitschr. f. angew. Chemie* 1889 г., стр. 24 описываетъ очень удобный для этой цѣли аппаратъ; см. также *Sonnenschein: Chem.-Zeit.* 1887 г., стр. 591.

**Употребленіе.** 1. Если къ нейтральному или кислому раствору соли алюминія прибавлять растворъ соды до появленія мути, не исчезающей при взбалтываніи, разбавить горячей водой и прилить избытокъ уксуснокислаго натрія, то при кипяченіи весь алюминій осаждается въ видѣ *основной уксуснокислой соли*  $[Al_2(C_2H_3O_2)_4(HO)_2 + H_2O]$ .

2) Если къ соли окиси желѣза прибавить уксуснонатріевой соли, то жидкость окрашивается въ красно-бурый цвѣтъ вслѣдствіе образованія *средней уксуснокислой соли желѣза*  $[Fe_2(C_2H_3O_2)_6]$ , которая при кипяченіи переходитъ въ основную соль.

3) Уксуснокислый натрій служитъ очень важнымъ реактивомъ для качественного опредѣленія наркотина, папаверина и нарцеина; служитъ также для количественнаго опредѣленія и раздѣленія алкалоидовъ опія (*Plugge: Arch. d. Pharm.* 1887 г., стр. 343.)

**Продажный уксуснокислый натрій.** Хорошій препаратъ—*Natrium acetisum purissimum*. Другіе сорта содержать 91–95%  $C_2H_3O_2Na$ .

### 163. Фелингова жидкость.

**Приготовленіе.** Въ  $\frac{1}{2}$  л. воды растворяютъ 60 гр. продажнаго ѣдкаго кали (или употребляютъ 170 к. с. раствора чистаго ѣдкаго кали уд. вѣса 1,300) и 173 гр. сегнетовой соли; съ другой стороны, растворяютъ въ  $\frac{1}{2}$  л. дистиллированной воды 34,5 гр. чистаго, кристаллическаго мѣднаго купороса, высушеннаго между пропускною бумагой. Растворъ мѣднаго купороса вли-

вается небольшими порціями, при постоянномъ размѣшиваніи, въ растворъ ѣдкаго кали и сегнетовой соли. Полученная такимъ образомъ темносиняя жидкость сохраняется въ темныхъ стеклянкахъ.

Въ виду того, что приговленная указаннымъ только-что способомъ жидкость легко подвергается порчѣ, предлагаютъ лучше замѣнить ее двумя отдѣльными растворами: 1) воднымъ растворомъ КНО и сегнетовой соли и 2) воднымъ растворомъ мѣднаго купороса. Передъ самымъ употребленіемъ смѣшиваютъ равные объемы обѣихъ жидкостей.

**Испытаніе.** По *Bornträger*'у \*) фелингова жидкость испытывается 0,5% растворомъ инвертированного сахара, который готовится слѣдующимъ образомъ: 19 гр. чистой сахарозы и 10 к. с. соляной кислоты, уд. в. 1,188, при 15° (можно взять 20 к. с. соляной кислоты, уд. в. 1,10, при 15°) растворяются въ 100 к. с. воды. Растворъ оставляютъ стоять 12 часовъ, затѣмъ берутъ 25 к. с. его, приливаютъ немного лакмусовой тинктуры, усредняютъ щелочью и разбавляютъ водой до 1 литра. Приготовленный такимъ образомъ растворъ содержитъ 0,5 гр. инвертированного сахара въ 100 к. с. Чистая сахароза готовится осажденіемъ на холоду фильтрованного раствора головного сахара алкогелемъ, повторнымъ промываніемъ крѣпкимъ алкогелемъ и высушиваніемъ осадка.

Фелингова жидкость не должна содержать слѣдовъ желѣза и потому при ея приготовленіи нужно испытывать мѣдный купоросъ, сегнетову соль и ѣдкій натръ на присутствіе желѣза.

**Употребленіе и свойства.** Фелингова жидкость служитъ для открытія присутствія инвертированного сахара въ разныхъ сахаросодержащихъ растворахъ. Принципъ употребленія фелинговой жидкости основанъ на способности инвертированного сахара возстановлять закись мѣди изъ щелочныхъ растворовъ солей окиси мѣди. Если прибавить фелинговой жидкости къ нагрѣтому сахарному раствору, содержащему значительное количество глюкозы, то онъ сейчасъ же принимаетъ зеленовато-желтое (грязное) окрашиваніе, которое тотчасъ же переходитъ въ кирпично-красный цвѣтъ и затѣмъ черезъ нѣкоторое время на днѣ стеклянки, въ которой производилось смѣшиваніе жидкостей, собирается красный осадокъ закиси мѣди. Если же испытуемый сахарный растворъ содержитъ *немного* инвертированного сахара, то, по прибавленіи къ нему фелинговой жидкости, онъ окрашивается сначала въ темно-

\*) Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, стр. 600.

синій цвѣтъ (цвѣтъ фелинговой жидкости), затѣмъ, спустя нѣкоторое время, начинаетъ мутнѣть, послѣ чего уже выдѣляется красный осадокъ закиси мѣди. Чѣмъ меньше инвертированного сахара въ сахарной жидкости, тѣмъ медленнѣе выдѣляется характерный красный осадокъ.

## 164. Фенолфталеинъ, $C_{20}H_{14}O_4$ , Мол. в. 317,24.

### Phenolphthaleinum.

**Приготовленіе.** По *Байеру* фенолфталеинъ готовится продолжительнымъ нагрѣваніемъ (въ теченіе нѣсколькихъ часовъ) 5 ч. фталеваго ангидрида и 10 ч. фенола съ 4 ч. концентрированной сѣрной кислоты до  $115-120^\circ$ . Продажный препаратъ очищается промываніемъ холодной водой, раствореніемъ въ слабомъ растворѣ ѣдкаго кали и осажденіемъ уксусной кислотой; осадокъ промывается водой.

**Свойства.** Фенолфталеинъ представляетъ желтоватый порошокъ мало растворимый въ водѣ и хорошо въ спиртѣ; плавится онъ при  $150^\circ$  и улетучивается при нагрѣваніи безъ остатка. Растворъ фенолфталеина слабо-желтаго цвѣта, не измѣняется отъ кислотъ, со щелочами же даетъ интенсивное красное окрашиваніе.

**Испытаніе.** При нагрѣваніи 0,5 гр. фенолфталеина въ платиновой чашкѣ, онъ долженъ улетучиться безъ остатка. Растворяютъ 1 гр. фенолфталеина въ 10 гр. спирта: растворъ долженъ быть совершенно прозрачнымъ. Спиртовый растворъ фенолфталеина 1:100 долженъ быть безцвѣтнымъ. 250 к. с. свѣжепрокипяченной и охлажденной воды должны въ присутствіи фенолфталеина окраситься отъ 3 капель (0,08—0,09 к. с.)  $1/10$ -нормального раствора ѣдкой щелочи.

**Употребленіе.** Фенолфталеинъ имѣетъ большое примѣненіе въ лабораторіяхъ въ качествѣ индикатора. Онъ обладаетъ большой чувствительностью и появляющееся отъ щелочей красное окрашиваніе отъ дѣйствія самыхъ слабыхъ кислотъ (даже угольной кислоты воздуха) совсѣмъ исчезаетъ. При опредѣленіи крѣпкихъ кислотъ (сѣрной, соляной и азотной) фенолфталеинъ съ успѣхомъ можетъ замѣнить лакмусъ; для слабыхъ кислотъ и въ особенности для органическихъ (какъ, наприм.: уксусная, лимонная и винная) онъ является однимъ изъ лучшихъ индикаторовъ. При титрованіи фосфорной кислоты окрашиваніе наступаетъ въ моментъ замѣщенія двухъ атомовъ водорода металломъ; соли типа  $M_3PO_4$  показываютъ щелочную реакцію

съ фенолфталеиномъ; соли типа  $MH_2PO_4$  — кислую. Для борной кислоты и амміака фенолфталеинъ непримѣнимъ. При помощи фенолфталеина можно дѣлать опредѣленіе свободныхъ щелочей въ присутствіи ихъ углекислыхъ солей и опредѣлять углекислую соль въ смѣси съ двууглекислой. Анилинъ, паратолуидинъ, хиолинъ и большинство алкалоидовъ (хининъ, морфинъ, бруцинъ, цинхонинъ и др.) не дѣйствуютъ на фенолфталеинъ и такимъ образомъ можно въ его присутствіи титровать связанныя съ этими соединеніями кислоты. Чувствительность фенолфталеина нѣсколько уменьшается при титрованіи спиртовыхъ растворовъ. Подробности о тѣхъ многочисленныхъ опредѣленіяхъ, которыя можно производить при помощи фенолфталеина, можно найти у *Luuge*: *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, 3-е изд., т. I, стр. 123.

**Продажный фенолфталеинъ** обыкновенно не особенно чистъ. Такъ какъ чувствительность фенолфталеина зависитъ отъ его чистоты, то продажный препаратъ приходится очищать.

### 165. Флороглуцинъ (тріоксибензолъ), $C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$ , Мол. в. 161,62.

#### *Phloroglucin. purissimum.*

**Приготовленіе.** Получается при осторожномъ сплавленіи съ избыткомъ ѣдкаго кали драконовой крови, резорцина, кино, флоретина, кверцитрина, гуммигутта и др. Сплавъ растворяютъ въ водѣ, подкисляютъ слабой сѣрной кислотой и къ кислой жидкости прибавляютъ эфиръ, извлекающій флороглуцинъ, который, по отгонкѣ эфира, остается въ видѣ остатка; послѣдній растворяется въ водѣ и перекристаллизовывается. Т. о. флороглуцинъ получается совершенно чистымъ.

**Свойства.** Флороглуцинъ кристаллизуется въ видѣ большихъ кристалловъ, состава  $C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$ . Кристаллизационная вода теряется вывѣтриваніемъ уже при обыкновенной температурѣ и окончательно при  $100^\circ C$ . Легко растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. При быстромъ нагрѣваніи онъ плавится при температурѣ  $217—219^\circ C$ ., при медленномъ же нагрѣваніи т. п. значительно ниже, именно  $200—209^\circ C$ . Съ растворомъ хлорнаго желѣза даетъ *красновато-фіолетовое окрашиваніе* и восстанавливаетъ мѣдь и серебро изъ спиртовыхъ растворовъ.

**Испытаніе.** Опредѣляютъ точку плавленія и пробуютъ на растворимость въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ (см. свойства) и на дигезорцинъ. Для опредѣленія послѣдняго, который всегда со-

держится въ продажномъ препаратѣ, поступаютъ такъ: нѣсколько миллиграммовъ испытуемаго флороглуцина обливаютъ приблизительно 1 к. с. концентрированной  $H_2SO_4$ , прибавляютъ 1—2 к. с. уксуснаго ангидрида и нагрѣваютъ эту смѣсь на кипящей водяной банѣ въ теченіе 5—10 минутъ. При содержаніи даже 0,4% дирезорцина въ флороглюцинѣ получается красивое голубовато-фіолетовое окрашиваніе.

**Употребленіе.** Флороглюцинъ въ алкогольномъ растворѣ съ послѣдующимъ дѣйствіемъ соляной кислоты служитъ реактивомъ на древесинное вещество (лигнинъ), которое принимаетъ ярко-красную окраску. Для этого тонкіе разрѣзы деревянистыхъ тканей смачиваются сначала растворомъ флороглуцина и потомъ каплей соляной кислоты; см. также сѣрнокислый анилинъ.

Раствореніемъ 2 гр. флороглуцина и 1 гр. ванилина въ 30 гр. спирта получаютъ *флороглюцинванилинъ*, который, по предложенію *Гинибурга*, употребляется какъ реактивъ для опредѣленія свободной HCl въ желудочномъ сокѣ (см. Pharm. Ztg. 1891, стр. 393).

**Продажный препаратъ** почти всегда содержитъ дирезорцинъ, вслѣдствіе чего имѣетъ зернисто-кристаллическій видъ и плавится при значительно высшей температурѣ (см. испытаніе). Температура плавленія дирезорцина  $310^{\circ} C$ .

## 166. Фосфорная кислота (орто), $H_3PO_4$ , Мол. в. 97,80.

### Acidum phosphoricum.

**Приготовленіе.** Въ объемистую тубулатную реторту наливаютъ 12 ч. азотной кислоты, уд. вѣса 1,20, и нагрѣваютъ ее до  $50—60^{\circ}C$ ; затѣмъ туда же прибавляютъ 1 ч. фосфора. Реторту ставятъ въ песчаную баню, соединяютъ ее съ приемникомъ и осторожно нагрѣваютъ (не допуская до кипѣнія), пока въ приемникъ начнутъ переходить красно-бурые пары  $NO_2$  и  $H_3PO_3$ . Тогда содержимое приемника снова вливается въ реторту, и когда весь фосфоръ перейдетъ въ растворъ, жидкости даютъ кипѣть. При этомъ фосфоръ окисляется въ фосфорную кислоту. Содержимое реторты выпаривается въ фарфоровой чашкѣ или кастрюлѣ въ открытомъ мѣстѣ до полного улетучиванія бурыхъ паровъ азотноватаго ангидрида.

**Свойства.** Фосфорная кислота представляетъ безцвѣтную сиропообразную жидкость, не имѣющую запаха; она обладаетъ пріятнымъ кислымъ вкусомъ. Легко растворяется въ водѣ и спиртѣ;

совершенно не ядовита. Фосфорная кислота открывается съ помощью слѣдующихъ реакцій:

1) *Хлористый и азотнокислый барій* въ среднихъ и щелочныхъ растворахъ фосфорнокислыхъ щелочей образуютъ *бѣлый осадокъ фосфорнокислаго барія*  $\text{BaHPO}_4$  или  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ , смотря по тому, взять ли растворъ средней или кислой фосфорнокислой щелочи. Съ свободной фосфорной кислотой  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  осадка не даютъ. *Фосфорнокислый барій* легко растворимъ въ минеральныхъ и уксусной кислотахъ, но трудно растворяется въ нашатырѣ.

2) *Растворъ гипса* не даетъ осадка съ свободной фосфорной кислотой, но въ щелочныхъ и нейтральныхъ растворахъ фосфорнокислыхъ солей производитъ *бѣлый осадокъ фосфорнокислаго кальція*  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  или  $\text{CaHPO}_4]$ , растворимый въ уксусной и минеральныхъ кислотахъ. Свѣжеосажденная соль растворима въ хлористомъ аммоніѣ.

3) *Сѣрнокислый магній* производитъ въ крѣпкихъ нейтральныхъ растворахъ фосфорнокислыхъ солей *бѣлый осадокъ фосфорнокислаго магнія* ( $\text{MgHPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ), превращающійся при кипяченіи въ  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Если же къ раствору фосфорнокислой соли прибавить предварительно нашатыря и амміака, а затѣмъ прилить растворъ сѣрнокислаго магнія, то образуется (даже въ значительно разведенныхъ растворахъ) *бѣлый кристаллическій осадокъ фосфорноаммиачномагнезіальной соли* ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), легко растворимый въ уксусной и минеральныхъ кислотахъ, нерастворимый въ амміакѣ и мало растворимый въ нашатырѣ (см. также употребленіе горькой соли).

4) *Молибденовый аммоній*, растворенный въ азотной кислотѣ, даетъ *желтый порошкообразный осадокъ фосфорномолибденоваго аммонія*  $[\text{10MoO}_3(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4]$ ; см. употребленіе молибденовой жидкости.

5) *Азотнокислое серебро* производитъ въ нейтральныхъ растворахъ фосфорнокислыхъ солей *свѣтло-желтый осадокъ фосфорнокислаго серебра* ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ), легко растворимый въ азотной кислотѣ и амміакѣ.

6) *Хлорное желѣзо* въ присутствіи избытка уксуснокислаго натрія производитъ въ нейтральныхъ (или содержащихъ небольшой избытокъ соляной кислоты) растворахъ фосфорной кислоты *желтовато-бѣлый студенистый осадокъ фосфорнокислой окиси желѣза*  $[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}]$ . Хлорное желѣзо прибавляется по каплямъ; избытка его слѣдуетъ избѣгать, потому что въ этомъ случаѣ образуется *уксуснокислая окись желѣза* (краснаго цвѣта), отъ которой осадокъ нѣсколько растворяется.

7) *Уксуснокислая окись урана*, прибавленная къ раствору фосфорнокислой соли, свободной отъ глинозема и мышьяка и нейтрализованной уксусной кислотой, производитъ при кипяченіи осадокъ фосфорнокислаго урана, дающаго при прокаливаніи пирофосфорную соль  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Реакція эта употребляется при количественныхъ опредѣленіяхъ фосфорной кислоты.

8) Ортофосфорная кислота не свертываетъ яичнаго бѣлка.

**Испытаніе.** При смѣшеніи 2 к. с. испытуемой фосфорной кислоты съ 2 к. с. крѣпкой сѣрной и осторожномъ приливаніи 1 к. с. раствора желѣзнаго купороса не должна образоваться окрашенная зона (*отсутствіе азотной кислоты*). Болѣе чувствительнымъ реактивомъ на азотную кислоту можетъ служить бруцинъ. Реакцію производятъ такимъ образомъ: 2—3 кристаллика бруцина обливаютъ въ пробиркѣ 2 каплями воды и затѣмъ приливаютъ 2 к. с. крѣпкой сѣрной кислоты; послѣ смѣшенія осторожно прибавляютъ по каплямъ испытуемую фосфорную кислоту такъ, чтобы она образовала отдѣльный слой. На мѣстѣ соприкосновенія слоевъ не должно быть краснаго окрашиванія. При пропусканіи въ фосфорную кислоту сѣроводорода и при приливаніи къ ней амміака до щелочной реакціи и затѣмъ щавелевокислаго и сѣрнистаго аммонія не должно произойти никакого измѣненія (*отсутствіе металловъ и пр.*). Фосфорная кислота, смѣшанная съ 4-мя объемами спирта должна оставаться прозрачной. Разбавленная водой фосфорная кислота не должна измѣняться отъ прибавленія раствора азотнокислаго серебра, даже при нагрѣваніи (*отсутствіе галогидоводородныхъ и фосфористой кислотъ*). Къ 5 к. с. фосфорной кислоты приливаютъ 5 к. с. слабой сѣрной кислоты и 5 капель раствора хамелеона (1:1000); появляющееся при этомъ красное окрашиваніе не должно исчезнуть послѣ кипяченія въ продолженіе 5-ти минутъ (*отсутствіе органическихъ соединенийъ и низшихъ степеней окисленія фосфора*). Разбавленная 10 об. воды фосфорная кислота не должна давать осадка или мути отъ хлористаго барія. При нагрѣваніи 2 к. с. фосфорной кислоты съ избыткомъ ѣдкаго натра не долженъ выдѣляться амміакъ. При приливаніи разбавленной фосфорной кислоты въ разведенный растворъ яичнаго бѣлка не должно образоваться мути (*отсутствіе метафосфорной кислоты*). 3 гр. фосфорной кислоты при испытаніи въ аппаратѣ *Марша* (см. испытаніе соды на мышьякъ) не должны давать налета (*отсутствіе мышьяка*).

Количественное опредѣленіе содержанія фосфорной кислоты въ препаратѣ приводится обыкновенно къ опредѣленію уд. в. рас-

твора, что совершается съ помощью ареометра и прилагаемой таблицы.

Удельный вѣсъ фосфорной кислоты при 15° и ея содержаніе  $H^3PO^4$  и  $P^2O^5$ .

Уд. вѣсь.	Проп. $H^3PO^4$	Проп. $P^2O^5$	Уд. вѣсь.	Проп. $H^3PO^4$	Проп. $P^2O^5$	Уд. вѣсь.	Проп. $H^3PO^4$	Проп. $P^2O^5$
1.0054	1	0.726	1.1262	21	15.246	1.2731	41	29.766
1.0109	2	1.452	1.1329	22	15.972	1.2812	42	30.492
1.0161	3	2.178	1.1397	23	16.698	1.2894	43	31.218
1.0220	4	2.904	1.1465	24	17.424	1.2976	44	31.944
1.0276	5	3.630	1.1534	25	18.150	1.3059	45	32.670
1.0333	6	4.356	1.1604	26	18.876	1.3143	46	33.496
1.0390	7	5.082	1.1674	27	19.602	1.3227	47	34.222
1.0449	8	5.808	1.1745	28	20.328	1.3313	48	34.948
1.0508	9	6.534	1.1817	29	21.054	1.3399	49	35.674
1.0567	10	7.260	1.1889	30	21.780	1.3486	50	36.400
1.0627	11	7.986	1.1962	31	22.506	1.3573	51	37.126
1.0688	12	8.712	1.2036	32	23.232	1.3661	52	37.852
1.0749	13	9.438	1.2111	33	23.958	1.3750	53	38.578
1.0811	14	10.164	1.2186	34	24.684	1.3840	54	39.304
1.0874	15	10.890	1.2262	35	25.410	1.3931	55	40.030
1.0937	16	11.616	1.2338	36	26.136	1.4022	56	40.756
1.1001	17	12.342	1.2415	37	26.862	1.4114	57	41.482
1.1065	18	13.068	1.2493	38	27.588	1.4207	58	42.208
1.1130	19	13.794	1.2572	39	28.314	1.4301	59	42.934
1.1196	20	14.520	1.2751	40	29.040	1.4395	60	43.660

Употребленіе. Фосфорная кислота служитъ въ лабораторіяхъ для приготовленія разныхъ фосфорнокислыхъ солей.

Продажная фосфорная кислота. Въ продажѣ встрѣчается фосфорная кислота различнаго достоинства; имѣется специальный довольно чистый препаратъ, не содержащій азотной кислоты. На нѣкоторыхъ продажныхъ сортахъ обозначены уд. вѣса.

### 167. Фосфорная соль, $NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$ , Мол. в. 208,65.

#### Sal microcosmicum.

Приготовленіе. I. Къ 500 ч. фосфорной кислоты, уд. вѣса 1,12, нагрѣтой въ фарфоровой кастрюлѣ, постепенно прибавляютъ 55 ч. обезвоженной соды и выпариваютъ до  $\frac{1}{2}$  объема. Затѣмъ прибавляютъ 180 ч. 10%-наго амміака, фильтруютъ горячій растворъ, выпариваютъ до появленія пленки и, прибавивъ немного амміака, оставляютъ для кристаллизаціи.

II. 50 ч. фосфорной кислоты насыщаютъ ѣдкимъ натромъ, а другіе 50 ч.  $H_3PO_4$  смѣшиваютъ съ амміакомъ. Оба раствора, имѣющіе ясную щелочную реакцію, сливаются вмѣстѣ и подвергаются кристаллизаціи.

III. Въ 20 гр. воды растворяють 60 гр. чистаго фосфорнокислаго натрія и 10 гр. хлористаго аммонія. Растворъ процѣживается и упаривается. При охлажденіи его выдѣляются кристаллы двойной соли, которые снова растворяются и очищаются вторичной кристаллизаціею, прибавляя къ раствору немного нашатырнаго спирта. Очищенные такимъ образомъ кристаллы высушиваются и сохраняются въ видѣ порошка.

**Свойства и употребленіе.** Фосфорная соль кристаллизуется въ большихъ прозрачныхъ призмахъ. При нагрѣваніи она теряетъ амміакъ и превращается въ кислый пиррофосфорнокислый натрій ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), а при накаливаніи оставляетъ легкоплавкую стеклообразную метафосфорную соль ( $\text{NaPO}_3$ ); способную растворять металлическіе окислы и пріобрѣтать характеристическія окрашиванія, подобно бурѣ. Фосфорная соль, слѣдовательно, служитъ реактивомъ при испытаніи металлическихъ препаратовъ паяльною трубкою. Работаютъ съ ней точно такъ же, какъ и съ бурой (см. употребленіе буры), но при этомъ необходимо обратить вниманіе, чтобы ушко платиновой проволоки, употребляемой при испытаніи, было мало и узко, иначе перль не удержится на немъ.

**Испытаніе.** Чистая фосфорная соль должна растворяться въ водѣ безъ остатка. *Водный растворъ имѣетъ щелочную реакцію.* Отъ  $\text{AgNO}_3$  долженъ получиться желтый осадокъ, растворимый вполнѣ въ азотной кислотѣ. Фосфорная соль должна давать совершенно безцвѣтный и прозрачный перль.

### 168. Фосфорнокислый аммоній, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ .

#### Ammonium phosphoricum.

**Приготовленіе.** Чистая фосфорная кислота, уд. вѣса 1,13, насыщается амміакомъ до сильно щелочной реакціи, нагрѣвается до кипѣнія и оставляется въ покоѣ на нѣсколько дней. Выдѣлившіеся кристаллы высушиваются между пропускной бумагой и сохраняются въ закрытыхъ стеклянкахъ.

**Свойства.** Фосфорнокислый аммоній представляется въ видѣ безцвѣтныхъ пластинчатыхъ кристалловъ, легко растворимыхъ въ водѣ, но нерастворимыхъ въ спиртѣ и эфирѣ. *Водный растворъ его имѣетъ среднюю или слабо щелочную реакцію.*

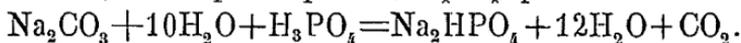
**Испытаніе.** Чистый фосфорнокислый аммоній долженъ совершенно улетучиваться при накаливаніи. Водный его растворъ, подкисленный соляною кислотою, не долженъ давать мути отъ *сѣроводорода* (мышьякъ) и отъ *хлористаго барія* (сѣрная кислота). Если къ водному раствору фосфорнокислаго аммонія прибавлять уксуснокислаго свинца до тѣхъ поръ, пока пере-

станетъ образоваться осадокъ, процѣдить жидкость и осадить въ ней весь свипецъ сѣрнистымъ водородомъ, снова профильтровать и выпарить фильтратъ до-суха, то не долженъ получаться остатокъ (KHO или NaHO).

## 169. Фосфорнокислый натрій, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 357,32.

### Natrium phosphoricum.

**Приготовление.** Фосфорнонатріевая соль получается обыкновенно насыщениемъ раствора соды фосфорною кислотою:



Растворъ выпаривается до кристаллизаціи.

**Свойства.** Фосфорнокислый натрій кристаллизуется прозрачными, моноклиническими, легко вывѣтривающимися столбиками. *Водные растворы имѣютъ щелочную реакцію.* При прокалываніи до  $250^\circ\text{C}$  получается пирофосфорная соль ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ).

Фосфорнокислый натрій плавится при  $38^\circ$  и растворяется въ холодной водѣ въ отношеніи 3:100, въ горячей 96:100; въ спирту нерастворимъ. Водный растворъ реагируетъ нейтрально на фенолфталеинъ, но окрашиваетъ красный лакмусъ въ синій цвѣтъ; при  $100^\circ$  теряетъ кристаллизаціонную воду. Если фосфорнокислый натрій кристаллизовался при  $+31^\circ$ , то онъ содержитъ только 7 молекулъ воды.

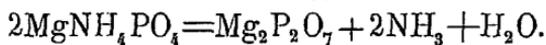
**Испытаніе.** Чистый фосфорнокислый натрій долженъ совершенно улетучиваться при нагрѣваніи на платиновой пластинкѣ. Водный растворъ его не долженъ шипѣть отъ прибавки соляной или азотной кислоты (*отсутствіе*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), не долженъ измѣняться ни отъ сѣрнистаго водорода, при подкисленіи соляной кислотой (*отсутствіе мышьяка* \*), ни отъ сѣрнистаго аммонія (*отсутствіе металловъ*). Осадки, получаемые съ растворами хлористаго барія и азотнокислаго серебра, должны вполне растворяться въ слабой азотной кислотѣ (*отсутствіе сѣрной кислоты и хлора*).

2 гр. фосфорнокислаго натрія растворяются въ 10 к. с. воды, растворъ насыщается разбавленной сѣрной кислотой, прибавляется 1 капля индиговаго раствора и около 10 к. с. крѣпкой сѣрной кислоты; послѣ довольно продолжительнаго стоянія жидкость должна оставаться синей (*отсутствіе азотной кислоты*).

\*) Открытіе мышьяка можетъ быть также произведено помощью аппарата *Марша*.

**Количественное опредѣленіе** совершается такъ: 20 гр. фосфорнокислаго натрія растворяются до одного литра, отмѣриваются 20 к. с. этого раствора и осаждаютъ магnezіальной смѣсью (см.) и амміакомъ фосфорную кислоту; осадокъ послѣ 12 часового стоянія собирается на фильтръ, промывается амміакомъ, высушивается, прокаливается и получается пирофосфорная соль магнія, которая и взвѣшивается.

**Употребленіе.** При систематическомъ ходѣ анализа фосфорнокислый натрій употребляется для распознаванія магнія (по отдѣленіи барія, стронція и кальція). Реакцію ведутъ такъ: къ испытываемому магnezіальному раствору прибавляютъ нашатыря и амміака въ избыткѣ и затѣмъ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . При этомъ выдѣляется *бѣлый кристаллическій осадокъ фосфорноамміачномагnezіальной соли* ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ). Нашатырь прибавляется съ тою цѣлью, чтобы препятствовать осажденію гидрата окиси магнія отъ амміака. Осадокъ легко растворимъ въ уксусной и минеральныхъ кислотахъ, очень мало въ водѣ и совсѣмъ не растворяется въ амміакѣ. При прокаливаніи фосфорноамміачномагnezіальной соли получается пирофосфорная соль магнія, причѣмъ выдѣляется амміакъ и вода.



Въ сильно разведенныхъ растворахъ осадокъ получается только черезъ нѣкоторое время. Выдѣленіе осадковъ изъ значительно разжиженныхъ растворовъ ускоряется отъ помѣшванія жидкости стеклянною палочкою и прежде всего она появляется на потертыхъ мѣстахъ пробирки (или часового стекла) въ видѣ бѣлыхъ шероховатыхъ полосокъ, пропадающихъ отъ дѣйствія соляной кислоты.

**Продажный фосфорнокислый натрій.** Дешевые сорта очень часто содержатъ значительныя примѣси As и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## 170. Фосфорный ангидридъ, $\text{P}_2\text{O}_5$ , Мол. в. 141,72.

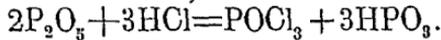
### Acidum phosphoricum.

**Приготовленіе.** Фосфорный ангидридъ образуется при горѣніи фосфора въ воздухѣ или въ атмосферѣ кислорода. Для приготовленія болѣе или менѣе значительныхъ количествъ фосфорнаго ангидрида пользуются обыкновенно стекляннымъ баллономъ съ 3-мя отверстиями, черезъ одно отверстие проходитъ стеклянная трубка съ чашечкой внизу, на которой сжигаютъ фосфоръ \*), черезъ боковое отверстие вдуваютъ аспираторомъ

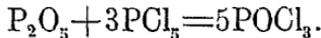
\*) Фосфоръ зажигаютъ, прикасаясь къ нему нагрѣтой проволокой.

высушенный воздухъ, который выходитъ черезъ третье отверстіе, соединенное при помощи трубки съ вульфовою стеклянкой. Образующійся при сгораніи фосфора фосфорный ангидридъ частью собирается въ самомъ стеклянномъ баллонѣ, частью уносится въ вульфову стеклянку.

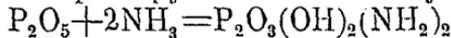
**Свойства.** Фосфорный ангидридъ представляетъ снѣжно-бѣлую, хлопьевидную объемистую массу, не имѣющую запаха, весьма жадно поглощающую воду и расплывающуюся на воздухѣ. Въ холодной водѣ растворяется съ шипѣніемъ, образуя метафосфорную кислоту ( $\text{HPO}_3$ ). Фосфорный ангидридъ обладаетъ сильно кислымъ вкусомъ; дѣйствуетъ на синий лакмусъ; легко реагируетъ съ хлористоводородной и бромистоводородной кислотами (но не съ  $\text{HJ}$ ):



Съ пятихлористымъ фосфоромъ фосфорный ангидридъ даетъ *хлорокись фосфора*:



Съ амміакомъ онъ реагируетъ согласно слѣдующему уравненію:



**Испытаніе.** О достоинствѣ препарата можно судить по внѣшнему виду. Желтая окраска препарата обуславливается примѣсью краснаго фосфора. Примѣсь мышьяковистой кислоты легко обнаруживается раствореніемъ нѣсколькихъ гр. препарата въ водѣ и пропусканіемъ въ нагрѣтый растворъ сѣрководорода. Чистый  $\text{P}_2\text{O}_5$  при нагрѣваніи вполне улетучивается.

**Употребленіе.** Фосфорный ангидридъ, какъ обезвоживающее вещество, находитъ очень большое примѣненіе въ лабораторной практикѣ. Онъ сушитъ газы во 100 разъ сильнѣе, чѣмъ концентрированная сѣрная кислота \*). При синтезахъ нѣкоторыхъ органическихъ соединений его ничѣмъ нельзя замѣнить.  $\text{P}_2\text{O}_5$  слѣдуетъ сохранять въ тщательно закупоренныхъ стеклянкахъ.

**Продажный фосфорный ангидридъ.** Имѣется очень хорошій препаратъ; нѣкоторые сорта окрашены въ желтый цвѣтъ (см. испытаніе).

## 171. Фтористоводородная или плавиковая кислота, $\text{HF}$ , Мол. в. 19,94.

### Acidum hydrofluoricum.

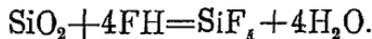
**Приготовленіе.** Фтористоводородная кислота получается слѣдующимъ образомъ: плавиковый шпатъ ( $\text{CaF}_2$ ) истертый въ мелкій порошокъ или еще лучше измелченный криолитъ

\*) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1867 г., стр. 628 и тотъ-же журналъ за 1868 г., стр. 1.

( $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{NaF}$ ) вносить въ платиновую или свинцовую \*) реторту и обливають крѣпкой сѣрной кислотой. На 1 ч.  $\text{CaF}_2$  слѣдуетъ взять 2 ч., а на 1 ч. криолита—2,5 ч. сѣрной кислоты. Если для добыванія  $\text{HF}$  употребляется  $\text{CaF}_2$ , то смѣсь этого послѣдняго съ сѣрной кислотой должно оставлять на нѣсколько дней въ сухомъ мѣстѣ для того, чтобы содержащаяся въ плавиковомъ шпатѣ кремневая кислота выдѣлилась въ видѣ кремнефтористаго газа. Фтористоводородный газъ, выдѣляющійся при дѣйствіи сѣрной кислоты на  $\text{CaF}_2$  или на криолитъ, проводятъ въ платиновый или въ свинцовый тигель, наполненный водою. Такимъ образомъ получается водный растворъ плавиковой кислоты, которая сохраняется въ *гуттаперчевыхъ бутылкахъ*.

**Свойства.** Фтористоводородная кислота представляетъ безцвѣтную, дымящуюся жидкость. Сгущенный безводный фтористый водородъ кипитъ при  $+19^\circ$ ; уд. в. при  $12,8^\circ = 0,9849$ . Въ водѣ онъ растворяется съ выдѣленіемъ большого количества тепла.

Фтористоводородная кислота *очень ядовита*, разъѣдаетъ стекло, разлагая находящійся въ немъ  $\text{SiO}_2$ :



Этимъ свойствомъ плавиковой кислоты пользуются, какъ извѣстно, для гравированія по стеклу. Плавиковая кислота сохраняется въ гуттаперчевыхъ или платиновыхъ сосудахъ. Она растворяетъ почти всѣ металлы, за исключеніемъ ртути, серебра, золота, платины и отчасти свинца, съ выдѣленіемъ водорода.Metalлоиды не дѣйствуютъ на  $\text{HF}$ .

Фтористоводородная кислота и фтористые металлы открываются съ помощью нижеслѣдующихъ реакцій.

1. *Хлористый барій*—какъ въ водномъ растворѣ фтористоводородной кислоты, такъ и въ растворахъ фтористыхъ металловъ—даетъ объемистый *блѣдный осадокъ фтористаго барія* ( $\text{BaF}_2$ ), почти нерастворимый въ водѣ и трудно растворимый въ соляной и азотной кислотахъ.

2. *Хлористый кальцій* даетъ въ водномъ растворѣ  $\text{HF}$  или фтористаго металла *прозрачный студенистый осадокъ фтористаго кальція* ( $\text{CaF}_2$ ). Осадокъ настолько прозраченъ, что сразу трудно его замѣтить и кажется даже, будто въ жидкости не произошло никакого измѣненія. Отъ прибавленія амміака онъ скорѣе осаждается. Фтористый кальцій почти не-

\*) Слѣдуетъ замѣтить, что  $\text{HF}$  дѣйствуетъ нѣсколько на свинецъ, поэтому свинцовые сосуды должны быть употребляемы только въ крайнемъ случаѣ, когда платиновыхъ не имѣется.

растворимъ въ водѣ, трудно растворяется въ соляной и азотной кислотахъ.

3. При опредѣленіи фтористыхъ металловъ пользуются обыкновенно слѣдующей реакціею. Испытуемое вещество тщательно измельчается, вносится затѣмъ въ платиновый тигель и смачивается такимъ количествомъ крѣпкой сѣрной кислоты, чтобы получилась не очень густая каша. Тигель закрывается часовымъ стекломъ выпуклою стороною внутрь. Часовое стекло покрывается растворомъ воска въ скипидарѣ или просто воскомъ, на которомъ остріемъ булавки или деревянной палочки сдѣланъ какой-нибудь знакъ. Тигель слегка нагрѣвается и выдѣляющаяся при этомъ фтористоводородная кислота раздѣдаетъ стекло, что становится особенно замѣтнымъ, если нагрѣть стеклышко и стереть находящійся на немъ воскъ.

4. Если испытуемый фтористый металлъ содержитъ кремневую кислоту, тогда реакція приведенная подъ № 3 не удастся, потому что отъ дѣйствія  $H_2SO_4$  выдѣлится уже не  $HF$ , а  $SiF_4$ . Въ этомъ случаѣ поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Измелченное вещество нагрѣвается въ пробиркѣ, снабженной газотводной трубкой, съ крѣпкой сѣрной кислотой. При этомъ выдѣляется газообразный фтористый кремній ( $SiF_4$ ), который дымитъ на воздухѣ. Если же пропустить этотъ газъ въ воду, то въ этой послѣдней образуется *аморфный бѣлый осадокъ кремневой кислоты* ( $SiO_2$ ) (см. приготовленіе кремнефтористоводородной кислоты).

**Испытаніе.** Плавиковая кислота при выпариваніи въ платиновой чашкѣ *должна улетучиваться безъ остатка*; при нейтрализованіи нашатырнымъ спиртомъ или ѣдкимъ кали не должна давать осадка (*кремнефтористоводородная кислота*).

2 гр. кислоты разбавляются 50 к. с. воды, къ раствору прибавляютъ соляной кислоты и нѣсколько капель хлористаго барія: не должно произойти помутнѣнія и осадка по крайней мѣрѣ въ теченіе 5-ти минутъ (*отсутствіе  $H_2SO_4$* ). 10 гр. испытуемой кислоты разбавляютъ водою до 40 к. с., растворъ нагрѣваютъ и пропускаютъ сѣроводородъ: не долженъ выпасть осадокъ (осадокъ желтаго цвѣта — *мышьякъ*, темно-коричневаго — *тяжелые металлы*).

**Употребленіе.** Плавиковая кислота служитъ въ лабораторіяхъ для разложенія силикатовъ.

**Продажная плавиковая кислота.** Кромѣ чистаго препарата для аналитическихъ цѣлей имѣется также препаратъ для техническихъ цѣлей, содержащій примѣси *мышьяка*,  $H_2SO_4$  и  $H_2SiF_6$ .

## 172. Фтористоводородный фтористый аммоній, $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$ .

**Приготовление.** Кремнефтористоводородную или плавиковую кислоту насыщают въ платиновой чашкѣ амміакомъ. Растворъ процеживается и фильтратъ упаривается въ платиновой чашкѣ до-суха. Препаратъ сохраняется въ гуттаперчевыхъ сосудахъ. Этотъ реактивъ обыкновенно готовится передъ самымъ употребленіемъ.

**Испытаніе.** Растворъ фтористоводороднаго фтористаго аммонія не долженъ измѣняться отъ дѣйствія  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . При выпариваніи его онъ долженъ вполне улетучиваться.

**Употребленіе.**  $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$  употребляется вмѣсто плавиковой кислоты для разложенія силикатовъ.

## 173. Фтористоводородный фтористый калий, $\text{HF} + \text{KF}$ .

**Приготовление.** Реактивъ этотъ готовится обыкновенно передъ самымъ употребленіемъ слѣдующимъ образомъ: къ опредѣленному количеству фтористоводородной кислоты прибавляютъ столько поташа или ѣдкаго кали, сколько потребуется для полного ея насыщенія. Къ полученному такимъ образомъ фтористому калию прибавляютъ такое же количество фтористоводородной кислоты, какое было взято вначалѣ, и затѣмъ выпариваютъ всю эту массу до-суха. Препаратъ сохраняется въ гуттаперчевыхъ сосудахъ.

**Употребленіе.** Gibbs предложилъ употреблять этотъ реактивъ для разложенія нѣкоторыхъ минераловъ, напр. оловяннаго камня, хромистаго желѣзняка и пр.

## 174. Фтористый кальцій (плавиковый шпатель), $\text{CaF}_2$ .

**Приготовление.** Выбираютъ по возможности чистый плавиковый шпатель, не содержащій щелочей и желѣзнаго шпата, и стираютъ его въ мелкій порошокъ.

**Употребленіе.** Фтористый кальцій въ смѣси съ сѣрной кислотой служитъ въ лабораторіяхъ для разложенія нерастворимыхъ въ кислотахъ силикатовъ.

## 175. Фуксинъ.

**Приготовление.** \*) Продажный фуксинъ представляетъ соли

\*) *Миссрамтъ*: Теорет. практич. химія, пер. п. р. Китгарры, т. I, стр. 1010. *Karmarsch und Heeren*: Technisches Wörterbuch, т. IX, стр. 136 и *R. Wagner*: Handbuch der Chemischen Technologie.

розанилина съ разными кислотами: соляной (хлористоводородный розанилинъ), уксусной (уксуснокислый розанилинъ), сѣрной (сѣрнокислый розанилинъ) и т. д.

*Розанилинъ*—это основаніе, получаемое дѣйствіемъ окисляющихъ веществъ на продажное анилиновое масло (смѣсь анилина съ жидкимъ и твердымъ толуидиномъ). Въ лабораторіяхъ розанилинъ ( $C_{20}H_{19}N_3$ ) можетъ быть приготовленъ дѣйствіемъ мышьяковой кислоты \*) на анилиновое масло (не содержащее мышьяка). Для этой цѣли нагрѣваютъ въ теченіе 8-ми часовъ смѣсь изъ 100 ч. анилиноваго масла и 125 ч. 75%,-мышьяковой кислоты при температурѣ 182—185°C. Работа ведется въ большой фарфоровой чашкѣ или въ желѣзномъ эмалированномъ котелкѣ. Во все время варки масса сильно размѣшивается. Сплавленіе считается оконченнымъ, когда вынутая проба застынетъ въ смолистую блестящую хрупкую массу зеленого цвѣта съ металлическимъ блескомъ. По охлажденіи сплавъ нагрѣвается подѣ давленіемъ съ водой. Растворъ, состоящій главнымъ образомъ изъ *мышьяковисто-и мышьяково-кислаго розанилина*, небольшого количества *хризанилина*, *мышьяковой кислоты* и какого-то *смолистаго вещества*, отдѣляется фильтрованіемъ отъ нерастворимыхъ веществъ и смѣшивается съ избыткомъ раствора поваренной соли, причемъ выдѣляется хлористоводородная соль розанилина ( $C_{20}H_{19}N_3.HCl$ ) \*\*) въ видѣ кристалловъ. Кристаллическій осадокъ фуксина собирается, растворяется въ водѣ и очищается вторичною кристаллизаціею.

**Свойства.** Фуксинъ представляетъ кристаллы съ зеленымъ металлическимъ блескомъ. Онъ трудно растворяется въ холодной водѣ, легче—въ горячей и очень легко въ спиртѣ, амиловомъ алкохолѣ и эфирѣ. Растворъ его обладаетъ красивымъ краснымъ цвѣтомъ. Отъ прибавленія амміака жидкость принимаетъ блѣдно-розовое окрашиваніе; при испареніи амміака цвѣтъ восстанавливается. Если къ слабому раствору фуксина прибавить хлорной воды, то жидкость мутнѣетъ и окрашивается въ некрасивый буровато-грязный цвѣтъ. Если къ слабому раствору фуксина прибавить бромной воды или пропускать черезъ него пары брома, то жидкость принимаетъ

\*) Мышьяковая кислота получается, какъ извѣстно, окисленіемъ  $As_2O_3$  хлоромъ или  $HNO_3$ .

\*\*) Собственно фуксиномъ и называется преимущественно хлористоводородная соль розанилина ( $C_{20}H_{19}N_3.HCl$ ); уксусная соль называется *розиномъ* (Rosein), азотнокислая соль—*азалиномъ* (Azalein); сѣрнокислый розанилинъ извѣстенъ въ торговлѣ подѣ именемъ *бриллиантоваго фуксина* (Diamantfuchsin). Онъ отличается отъ хлористоводородной соли тѣмъ, что кристаллизуется болѣе крупными кристаллами, чѣмъ эта послѣдняя.

красивое фіолетовое окрашиваніе и спустя нѣкоторое время изъ нея выдѣляются фіолетовыя хлопья\*). Отъ дѣйствія  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  красный цвѣтъ фуксина пропадаетъ; при нагрѣваніи цвѣтъ жидкости восстанавливается. При дѣйствіи на слабый растворъ фуксина цинка и соляной кислоты или просто водорода въ моментъ выдѣленія онъ обезцвѣчивается: *розанилинъ* переходитъ въ *лейканилинъ* ( $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3$ ), который подъ вліяніемъ окисляющихъ веществъ (мышьяковой кислоты) снова переходитъ въ розанилинъ. Отъ дѣйствія сѣрной, соляной и азотной кислотъ красный цвѣтъ фуксина исчезаетъ и растворъ окрашивается въ коричневый цвѣтъ съ желтымъ и фіолетовымъ (отъ  $\text{HCl}$ ) оттѣнкомъ. Отъ дѣйствія фдкихъ и углекислыхъ щелочей фуксиновый растворъ принимаетъ кармазино-красное окрашиваніе.

**Испытаніе.** Чистый фуксинъ долженъ вполне растворяться въ горячей водѣ, спиртѣ, эфирѣ и амиловомъ алкоголѣ. Если же получается нерастворимый остатокъ, то это указываетъ на присутствіе постороннихъ примѣсей (крахмалъ, декстрины, или даже кристаллическій сахаръ). Хорошій фуксинъ долженъ оставить очень мало золы при сжиганіи его на платиновомъ листкѣ. Чистый фуксинъ не долженъ содержать мышьяка (проба въ аппаратѣ *Marsch'a*). Растворъ чистаго фуксина почти обезцвѣчивается отъ дѣйствія сѣрнистаго ангидрида; растворы же нечистыхъ сортовъ фуксина даютъ съ  $\text{SO}_2$  грязновато-бурыя или грязновато-желтыя жидкости.

**Употребленіе.** *Max Vogel* уже давно обратилъ вниманіе на то, что, при дѣйствіи азотистой кислоты на спиртовый растворъ розанилина или фуксина, послѣдній окрашивается сначала въ прекрасный фіолетовый цвѣтъ, переходящій затѣмъ въ красивый голубой; голубое окрашиваніе впослѣдствіи переходитъ въ темно-зеленое, затѣмъ въ желто-зеленое и въ заключеніе весь растворъ принимаетъ желто-красную окраску.

*Dr. A. Torissen* \*\*) вмѣсто спиртоваго раствора фуксина совѣтуетъ употреблять растворъ этого послѣдняго въ крѣпкой уксусной кислотѣ. Если растворить 0,01 гр. въ 100 к. с. крѣпкой уксусной кислоты, влить 2 к. с. этого раствора въ небольшую фарфоровую чашечку и затѣмъ прибавить туда немного твердаго азотистокислаго калия, то сейчасъ же наблю-

\*) *Flückiger* (Zeitschr. des österr. Apotheker-Vereins 15, 363) указываетъ на то, что характерныя окрашиванія, получаемыя при дѣйствіи хлорной или бромной воды на фуксинъ могутъ служить для открытія фуксина въ винахъ. *Нефальсифицированное вино отъ дѣйствія хлорной или бромной воды принимаетъ светло-желтое окрашиваніе.*

\*\*) См. *Fresenius*: Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1882 г., стр. 210.

даютъ указанныя *Vogel*'емъ окрашиванія. *Азотнокислыя соли не дѣйствуютъ на этотъ реактивъ*. Если желаютъ испытать какую-нибудь жидкость на азотистую кислоту, то она сначала упаривается до-суха, и, по охлажденіи, приливаютъ къ сухому остатку извѣстное количество реактива. Если вышеуказанныя окраски не появляются, то это можетъ служить вѣрнымъ признакомъ отсутствія азотистой кислоты. Чѣмъ крѣпче искусная кислота, въ которой растворяется фуксинъ, тѣмъ реакція яснѣе.

## 176. Хлористое желѣзо (водное), $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 198,51.

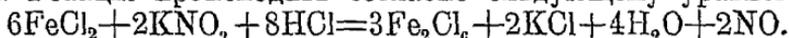
### Ferrum chloratum.

**Приготовленіе.** Хлористое желѣзо (водное) получается раствореніемъ въ соляной кислотѣ чистой фортепианной проволоки. Растворъ быстро профильтровывается и выпаривается безъ доступа воздуха до образованія кристаллической корки. Последняя растирается въ порошокъ и всыпается въ нагрѣтую стеклянную банку, снабженную притертой пробкой \*).

**Свойства.** Хлористое желѣзо представляетъ слегка зеленоватый гигроскопическій кристаллическій порошокъ, легко окисляющійся и бурбующій на воздухѣ. Въ водѣ и спиртѣ оно растворяется легко, въ эфирѣ же нерастворимо. *Дѣйствуетъ какъ возстановитель*.

**Испытаніе.** Растворъ хлористаго желѣза не долженъ давать мути отъ хлористаго барія.

**Употребленіе.** Въ лабораторіяхъ хлористое желѣзо употребляется главнымъ образомъ для количественнаго опредѣленія азотной кислоты. Принципъ этого способа основывается на томъ, что свободная  $\text{HNO}_3$ , дѣйствуя на  $\text{FeCl}_2$ , превращаетъ его въ хлорное желѣзо ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ), а сама переходитъ въ окись азота. Реакція происходитъ согласно слѣдующему уравненію:



Сущность способовъ *Шлезинга*, *Рейхардта* и *Шульце*, основанныхъ на только-что приведенной реакціи, подробно изложена въ извѣстномъ сочиненіи *А. Я. Щербанова*: Качественный и количественный анализъ водъ, употребляемыхъ для питья, 1877 г., стр. 202—219. Водный растворъ  $\text{FeCl}_2$  упот. также въ микроскопической техникѣ, какъ реактивъ на дубильныя

\*) *Безводное* хлористое желѣзо получается при дѣйствіи хлористоводороднаго газа на накалиное до-красна въ форфоровой трубкѣ металлическое желѣзо. Представляется въ видѣ безцвѣтныхъ чешуекъ.

вещества. Капля раствора, положенная на разрывъ вызываетъ въ присутствіи дубильныхъ веществъ *чернильно-синее* или *чернильно-зеленое* окрашиваніе.

Продажное хлористое желѣзо нерѣдко содержитъ примѣсъ мышьяка и сѣрной кислоты.

## 177. Хлористое олово (водное), $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Мол. в. 224,01.

### Stannum chloratum.

**Приготовленіе.** Порошокъ англійскаго олова кипятятъ продолжительное время съ крѣпкой соляной кислотой до прекращенія выдѣленія водорода. Олово должно быть въ избыткѣ такъ, чтобы часть его осталась нерастворенною. Полученный растворъ \*) разводять четвернымъ количествомъ воды, подкисленной соляной кислотой, затѣмъ его процѣживаютъ и сохраняютъ фильтратъ въ стеклянкѣ, на днѣ которой находятся небольшіе куски металлическаго олова. Прибавка олова имѣетъ свою цѣлью препятствовать переходу хлористаго олова въ хлорное \*\*).

**Свойства.** Хлористое олово кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ иглъ, содержащихъ 2 ч. воды и плавящихся при  $250^\circ$ . При болѣе высокой температурѣ оно возгоняется. Растворяется въ спиртѣ и водѣ. При  $15^\circ$  100 гр. воды растворяютъ 205 гр. соли.

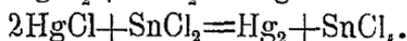
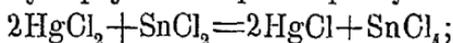
**Испытаніе.** Растворяютъ 3 гр. хлористаго олова въ 100 к. с. воды, прибавляютъ соляной кислоты и пропускаютъ сѣродородъ; осадокъ отфильтровываютъ, фильтратъ испаряютъ, причемъ не должно получиться остатка. Растворъ хлористаго олова (1:50) не долженъ мутиться отъ прибавленія хлористаго барія, при подкисленіи соляной кислотой. При нагрѣваніи раствора хлористаго олова съ ѣдкой щелочью не долженъ выдѣляться амміакъ. Кипятятъ въ продолженіи нѣсколькихъ минутъ 2 гр. хлористаго олова съ 10 к. с. крѣпкой соляной кислоты,

\*) При быстромъ выпариваніи и охлажденіи этого раствора выдѣляются кристаллы хлористаго олова. Кристаллы собираются на фильтрѣ, промываются соляной кислотой, затѣмъ растворяются въ водѣ и вторично выкристаллизовываются. Хлористое олово извѣстно подъ именемъ *оловянной соли*.

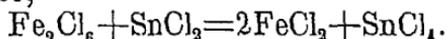
\*\*) Для полученія *безводной соли* нагрѣваютъ продажное хлористое олово; сначала оно начинаетъ растворяться въ своей кристаллизационной водѣ, затѣмъ понемногу твердѣетъ; при усиленіи пламени эта масса начинаетъ плавиться, послѣ чего ее измельчаютъ и перегоняютъ изъ тугоплавкой стеклянной реторты, обмазанной глиной; перегонка происходитъ при  $620^\circ$ , такъ что приходится нагрѣвать также и отводную трубку реторты. Перегонку нужно вести по возможности быстрѣе, перегоняющееся хлористое олово слѣдуетъ собирать въ фарфоровую чашку прикрытую другой чашкой. Представляетъ безцвѣтное, просвѣчивающееся кристаллическое вещество.

жидкость должна оставаться совершенно прозрачной и безцвѣтной (*отсутствіе мыльжа*).

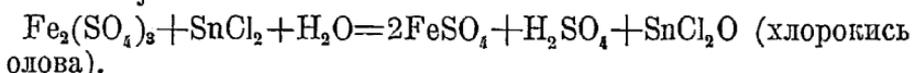
**Употребленіе.** Хлористое олово служить сильнымъ восстанавливающимъ веществомъ. Водный его растворъ поглощаетъ на воздухѣ кислородъ и выдѣляетъ осадокъ, содержащій окись олова. Хлористое олово способно также отнимать хлоръ отъ веществъ его содержащихъ: такъ, напримѣръ, оно восстанавливаетъ металлическую ртуть изъ раствора сулемы:



Хлорное желѣзо восстанавливается хлористымъ оловомъ въ хлористое желѣзо;



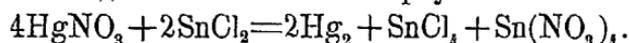
Сѣрноокислая соль окиси желѣза превращается имъ въ сѣрно-желѣзистую соль:



Хлористое олово служить въ лабораторіяхъ главнымъ образомъ для открытія золота и опредѣленія присутствія ртути.

Прибавляя смѣсь хлористаго и хлорнаго олова къ слабому раствору хлорнаго золота, получается, смотря по концентраціи растворовъ, бурый или пурпурно-красный осадокъ (*кассіевъ-пурпуръ*), нерастворимый въ соляной кислотѣ.

Хлористое олово производитъ въ растворахъ солей закиси ртути сѣрый осадокъ металлической ртути:



**Количественное опредѣленіе содержанія  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$**  въ растворахъ совершается съ помощью прилагаемой таблицы *Герлаха*. Удѣльный вѣсъ раствора хлористаго олова при 15° (*Герлахъ*).

Уд. вѣсъ.	Проп. $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Уд. вѣсъ.	Проп. $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Уд. вѣсъ.	Проп. $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
1.013	2	1.212	28	1.497	54
1.026	4	1.230	30	1.535	56
1.040	6	1.249	32	1.554	58
1.054	8	1.268	34	1.582	60
1.068	10	1.288	36	1.613	62
1.083	12	1.309	38	1.644	64
1.097	14	1.330	40	1.677	66
1.113	16	1.352	42	1.711	68
1.128	18	1.374	44	1.745	70
1.144	20	1.397	46	1.783	72
1.161	22	1.421	48	1.821	74
1.177	24	1.445	50	1.840	75
1.194	26	1.471	52		

**Продажное хлористое олово.** Очень часто продажный препарат не вполне растворяется в водѣ. Употребляющіеся для техническихъ цѣлей препараты почти всегда содержатъ большія примѣси сѣрнокислыхъ соединений. Чаще всего хлористое олово фальсифицируется  $MgSO_4$ .

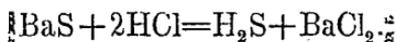
## 178. Хлористый барій, $BaCl_2 + 2H_2O$ , Мол. в. 243,52.

### Bariumchloratum.

**Приготовление.** Хлористый барій получается дѣйствіемъ соляной кислоты на сѣрнистый барій ( $BaS$ ) или витеритъ ( $BaCO_3$ ).

*Сѣрнистый барій* готовится прокаливаніемъ тѣсной смѣси изъ 8 ч. порошкообразнаго тяжелаго шпата ( $BaSO_4$ ), 2 ч. угля и 1 ч. канфоли:  $BaO_4S + 4C = BaS + 4CO$ .

Остатокъ отъ прокаливанія, состоящій почти исключительно изъ сѣрнистаго барія, обрабатывается соляной кислотой, пока не прекратится выдѣленіе сѣрнистаго водорода и жидкость будетъ имѣть слабо-кислую реакцію:



Полученный растворъ хлористаго барія процеживается, упаривается до  $35^\circ B$ . и подвергается кристаллизаціи. Кристаллы растворяются снова вѣ водѣ и подвергаются вторичной кристаллизаціи. Такимъ образомъ получается болѣе или менѣе чистая соль.

При полученіи  $BaCl_2$  изъ витерита поступаютъ слѣдующимъ образомъ \*): 1 ч. измельченнаго  $BaCO_3$  обливаютъ 10 ч.  $H_2O$ , прибавляютъ обыкновенной продажной соляной кислоты до полнаго растворенія. Затѣмъ кладутъ еще нѣкоторое количество измельченнаго витерита и, постоянно помѣшивая, подогрѣваютъ смѣсь, пока жидкость утратитъ свою кислую реакцію; послѣ этого прибавляютъ понемногу раствора сѣрнистаго барія (для удаленія  $H_2SO_4$ , содержащейся въ продажной  $HCl$ ), пока перестанетъ выдѣляться осадокъ, фильтруютъ жидкость, выпариваютъ до кристаллизаціи и очищаютъ полученную соль вторичною кристаллизаціей.

Для полученія вполне чистаго хлористаго барія *Margueritte* предлагаетъ слѣдующій способъ \*\*). Въ растворъ неочищенной

\*) См. *Fresenius*: Руководство къ качеств. химич. анализу п. п. р. *A. II. Сабаттуса*, 1881 г., стр. 78.

\*\*) *Hütte*: Taschenbuch für chemiker und Hüttenleute, 1883, стр. 225.

соли пропускаютъ хлористоводородный газъ до прекращенія выдѣленія осадка. Послѣдній собирается на фильтрѣ, промывается чистой соляной кислотой до тѣхъ поръ, пока проба промывной жидкости, разведенная водой, осажденная сѣрной кислотой и процеженная, не будетъ давать никакого остатка при выпариваніи въ платиновой чашечкѣ.

**Свойства.** Хлористый барій кристаллизуется въ видѣ бѣлыхъ ромбическихъ блестящихъ табличекъ, легко растворимыхъ въ водѣ.

100 ч. воды при 10° растворяютъ 33,4 ч.  $BaCl_2 + 2H_2O$   
 — » » » кипѣніи » 60 » » »

Водные растворы показываютъ *нейтральную реакцію*, обла- даютъ очень горькимъ вкусомъ и *чрезвычайно ядовиты*. При 100° кристаллы  $BaCl_2 + 2H_2O$  теряютъ свою кристаллизацион- ную воду. Хлористый барій нерастворимъ въ спиртѣ и эфирѣ.

**Испытаніе.** Водный растворъ хлористаго барія долженъ быть совершенно прозрачнымъ, показывать среднюю реакцію и не долженъ окрашиваться или дать осадокъ отъ  $(NH_4)_2S$  или  $H_2S$ . Чистая сѣрная кислота должна осаждать изъ него весь барій въ видѣ  $BaSO_4$ , такъ что отфильтрованная жидкость при выпариваніи на платиновой пластинкѣ не должна давать ни малѣйшаго остатка.

**Употребленіе.** Хлористый барій употребляется очень часто въ лабораторіяхъ главнымъ образомъ для опредѣленія сѣрной кислоты, но онъ даетъ осадки и съ другими кислотами, что видно изъ нижеслѣдующей таблицы.

Хлористымъ баріемъ осаждаются:

Сѣрная	кислота	бѣлый осадокъ,	нераств. въ HCl	
Фосфорная	»	»	»	} раствор. въ HCl
Угольная	»	»	»	
Сѣрнистая	»	»	»	
Борная	»	»	»	
Щавелевая	«	»	»	
Мышьяковая	»	»	»	
Хромовая	»	желтый	»	

**Продажный хлористый барій.** Кромѣ очень чистаго препарата для аналитическихъ цѣлей имѣются въ продажѣ менѣ чистые сорта: *Barium chloratum depuratum* и *Barium chloratum*. Пре- параты эти, въ особенности послѣдній, нерѣдко содержатъ же-

лѣзо и иногда обладаютъ желтой окраской. Часто они бываютъ влажными вслѣдствіе содержанія примѣси хлористаго кальція. Въ нѣкоторыхъ плохихъ сортахъ  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  *Krausch* констатировалъ присутствіе значительнаго количества  $\text{KCl}$  (до 15%).

## 179. Хлористый калий, $\text{KCl}$ , Мол. в. 74,40.

### Kalium chloratum.

**Приготовление.** Исходнымъ матеріаломъ для получения хлористаго калия является карналлитъ ( $\text{KMgCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ); изъ насыщеннаго при нагрѣваніи раствора карналлита выкристаллизуется хлористый калий:  $\text{KMgCl}_3 = \text{KCl} + \text{MgCl}_2$ . Хлористый калий можетъ быть полученъ въ лабораторіи дѣйствіемъ химически-чистой соляной кислоты на чистый поташъ, процѣживаніемъ и упариваніемъ полученнаго такимъ образомъ раствора. Продажная соль содержитъ большею частью примѣсь  $\text{NaCl}$ . Для отдѣленія  $\text{KCl}$  отъ  $\text{NaCl}$  пользуются различной растворимостью этихъ солей при различныхъ температурахъ:

100 ч. воды растворяютъ

t°	KCl	NaCl	t°	KCl	NaCl
0°	20	35,52	100°	59	39,61

Слѣдовательно при охлажденіи насыщеннаго при температурѣ кипѣнія раствора смѣси  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  выдѣляются сначала кристаллы хлористаго калия. При выпариваніи оставшагося маточнаго разсола выдѣляется  $\text{NaCl}$ . Такимъ образомъ хлористый натрійъ будетъ осаждаться при высокой температурѣ, а хлористый калий при низкой (см. *Менделѣевъ*: Основы химіи).

**Свойства.** Хлористый калий, подобно хлористому натрію, кристаллизуется въ кубахъ, имѣетъ горькосоленый вкусъ и плавится въ краснокалийномъ жару и при болѣе высокой температурѣ превращается въ пары безъ разложенія. Онъ легко растворяется въ водѣ и въ горячей больше, чѣмъ въ холодной. *Водные растворы показываютъ среднюю реакцію.* Въ спиртѣ и эфирѣ онъ нерастворимъ.

Удѣльный вѣсъ раствора хлористаго калия при 15° (Герлахъ).

Уд. вѣсъ.	Проп. КСІ	Уд. вѣсъ.	Проп. КСІ	Уд. вѣсъ.	Проп. КСІ
1.00650	1	1.06580	10	1.12179	18
1.01300	2	1.07271	11	1.12894	19
1.01950	3	1.07962	12	1.13608	20
1.02600	4	1.08652	13	1.14348	21
1.03250	5	1.09345	14	1.15088	22
1.03916	6	1.10036	15	1.15828	23
1.04582	7	1.10750	16	1.16568	24
1.05248	8	1.11465	17	1.17284	24.9
1.05914	9				

Насыщенный при нагреваніи растворъ хлористаго калия кипитъ при 109,6° и содержитъ на 100 ч. воды 59,3 гр. КСІ.

**Испытаніе.** См. хлористый натрій.

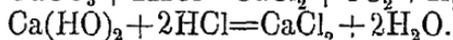
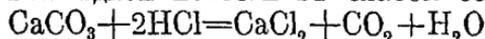
**Употребленіе.** Хлористый калий служитъ въ лабораторіяхъ преимущественно для приготовленія другихъ калийныхъ солей. Такъ при дѣйствіи на него сѣрной кислоты получается сѣрно-калиевая соль ( $K_2SO_4$ ); посредствомъ двойного разложенія съ натріевой селитрой ( $NaNO_3$ ) получается калийная селитра ( $KNO_3$ ). Въ анализѣ хлористый калий употребляется для опредѣленія кремнефтористоводородной кислоты.

**Продажный хлористый калий.** Кромѣ специальныхъ очень чистыхъ препаратовъ имѣется въ продажѣ техническій хлористый калий съ опредѣленнымъ содержаніемъ КСІ (70, 80, 90 и 99% КСІ). При нѣкоторыхъ сортахъ обозначаютъ maximum  $\frac{1}{2}$ % содержанія NaCl. Хлористый калий содержитъ обыкновенно минимальныя количества хлористаго рубидія и хлористаго цезія; въ техническихъ сортахъ находятся хлористый магній и кальцій.

## 180. Хлористый кальцій, $CaCl_2 + 6H_2O$ , Мол. в. 218,41.

### Calcium chloratum

**Приготовленіе.** Хлористый кальцій получается раствореніемъ мрамора, мѣла или ѣдкой извести въ слабой соляной кислотѣ:



Для очищенія полученнаго такимъ образомъ сырого  $\text{CaCl}_2$  его настаиваютъ нѣкоторое время съ  $\text{Ca}(\text{HO})_2$  и подливаютъ воднаго раствора сѣрнистаго аммонія до тѣхъ поръ, пока отфильтрованная проба жидкости не будетъ болѣе измѣняться отъ сѣрнистаго аммонія. Смѣсь ставится въ теплое мѣсто на 12 часовъ въ хорошо закупоренной стеклянкѣ, затѣмъ она процѣживается, нейтрализуется соляной кислотой, выпаривается и подвергается кристаллизаціи.

Чистый хлористый кальцій получается при раствореніи чистаго углекислаго кальція чистой соляной кислотой.

**Свойства.** Хлористый кальцій кристаллизуется въ видѣ большихъ, безцвѣтныхъ ромбическихъ призмъ съ 6 ч. воды; уд. в. 1,635; тем. плав. 290. Эти кристаллы при нагрѣваніи теряютъ сначала  $4\text{H}_2\text{O}$  и превращаются въ бѣлую пористую массу. Такая ноздреватая масса употребляется для сушенія газовъ. При красномъ каленіи хлористый кальцій плавится и теряетъ остальную воду \*).  $\text{CaCl}_2$  легко растворяется въ водѣ и нѣсколько труднѣе въ спиртѣ.

100 ч. воды растворяютъ  $\text{CaCl}_2$ :

t°	% $\text{CaCl}_2$						
10	63	20	74	40	120	60	139

*Водные растворы хлористаго кальція имѣютъ среднюю реакцію* и обладаютъ соленовато-горькимъ вкусомъ. При раствореніи въ водѣ, особенно же при смѣшеніи со льдомъ или снѣгомъ  $\text{CaCl}_2$  весьма сильно понижаетъ температуру до  $-45^\circ$ . Хлористый кальцій жадно поглощаетъ воду и расплывается на воздухѣ; онъ сохраняется въ стеклянкахъ съ притертыми пробками.

**Испытаніе.** Растворъ хлористаго кальція не долженъ измѣняться отъ дѣйствія сѣрнистаго аммонія, не давать мути отъ хлористаго барія, не шипѣть отъ прибавки  $\text{HCl}$ , а при смѣшеніи съ ѣдкимъ кали или съ известковою водою не долженъ выдѣлять амміака.

**Количественное опредѣленіе  $\text{CaCl}_2$ .** Кальцій осаждается въ видѣ щавелевокислой соли, затѣмъ прокаливается и взвѣшивается въ видѣ  $\text{CaO}$ . Хлоръ опредѣляется въ видѣ  $\text{AgCl}$ .

\*) Расплавленіе  $\text{CaCl}_2$  производится въ желѣзныхъ или гессенскихъ тигляхъ; расплавленную массу выливаютъ или въ формы въ видѣ палочекъ, или просто на плиту, и затѣмъ она разбивается на куски. Плавленый хлористый кальцій отличается своею гигроскопичностью, поэтому онъ и употребляется очень часто для удаленія воды отъ многихъ веществъ.

Удѣльный вѣсъ раствора хлористаго кальція при 18,3° (*Шифъ*).

Уд. вѣсъ	Проп. CaCl <sup>2</sup> + 6H <sup>2</sup> O	Проп. CaCl <sup>2</sup>	Уд. вѣсъ	Проп. CaCl <sup>2</sup> + 6H <sup>2</sup> O	Проп. CaCl <sup>2</sup>
1.0039	1	0.507	1.1575	36	18.245
1.0079	2	1.014	1.1622	37	18.752
1.0119	3	1.521	1.1671	38	19.259
1.0159	4	2.028	1.1719	39	19.766
1.0200	5	2.534	1.1768	40	20.272
1.0241	6	3.041	1.1816	41	20.779
1.0282	7	3.548	1.1865	42	21.286
1.0323	8	4.055	1.1914	43	21.793
1.0365	9	4.562	1.1963	44	22.300
1.0407	10	5.068	1.2012	45	22.806
1.0449	11	5.575	1.2062	46	23.313
1.0491	12	6.082	1.2112	47	23.820
1.0534	13	6.587	1.2162	48	24.327
1.0577	14	7.096	1.2212	49	24.834
1.0619	15	7.601	1.2262	50	25.340
1.0663	16	8.107	1.2312	51	25.847
1.0706	17	8.611	1.2363	52	26.354
1.0750	18	9.121	1.2414	53	26.861
1.0794	19	9.625	1.2465	54	27.368
1.0838	20	10.136	1.2516	55	27.874
1.0882	21	10.643	1.2567	56	28.381
1.0927	22	11.150	1.2618	57	28.888
1.0972	23	11.657	1.2669	58	29.395
1.1017	24	12.164	1.2721	59	29.902
1.1062	25	12.670	1.2773	60	30.408
1.1107	26	13.177	1.2825	61	30.915
1.1153	27	13.684	2.2877	62	31.422
1.1199	28	14.191	1.2929	63	31.929
1.1246	29	14.698	1.2981	64	32.436
1.1292	30	15.204	1.3034	65	32.942
1.1339	31	15.711	1.3087	66	33.449
1.1386	32	16.218	1.3140	67	33.956
1.1433	33	16.725	1.3193	68	34.463
1.1480	34	17.232	1.3246	69	34.970
1.1527	35	17.738	1.3300	70	35.476

**Употребленіе.** Сплавленный хлористый кальцій служитъ очень часто въ лабораторіяхъ для приготовленія разныхъ безводныхъ препаратовъ. Онъ употребляется также для высушиванія газовъ, но для этой цѣли требуется, чтобы CaCl<sub>2</sub> не содержалъ извести, могущей удерживать CO<sub>2</sub>. Совершенно чистый (безъ извести) хлористый кальцій получаютъ, нагревая сплавленную соль въ струѣ сухого хлористоводороднаго газа или въ струѣ сухой углекислоты.

Хлористый кальцій употребляется также въ лабораторіяхъ для открытія нѣкоторыхъ органическихъ кислотъ, такъ какъ онъ осаждаетъ однѣ изъ нихъ (винную, щавелевую и лимон-

ную) и не даеть осадка съ другими (яблочная, янтарная, уксусная и муравьиная).

**Продажный хлористый кальцій.** Существуют слѣдующіе препараты: *Calcium chloratum crystallisatum purum*, *Calcium chloratum purum siccum*, *Calcium chloratum purum fusum* и *Calcium chloratum crudum* (последній—технический препарат, сѣраго цвѣта).

## 181. Хлористый магній (водный), $MgCl_2 + 6H_2O$ , Мол. в. 202,44.

### Magnesium chloratum.

**Приготовление.** I. *Водный хлористый магній* получается такъ: нейтрализуютъ растворъ чистаго углекислаго магнія соляной кислотой, приливаютъ нѣсколько хлорной воды и кипятятъ нѣкоторое время съ небольшимъ избыткомъ окиси магнія; затѣмъ растворъ упариваютъ при слабомъ нагрѣваніи и оставляютъ стоять надъ сѣрной кислотой. Выкристаллизовывается  $MgCl_2 + 6H_2O$ .

II. *Безводный хлористый магній* получается раствореніемъ металлическаго магнія, его окиси или углекислой соли въ соляной кислотѣ. Къ полученному раствору прибавляютъ нашатыря и выпариваютъ его. Получается двойная соль  $MgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 6H_2O$ , которая при нагрѣваніи теряетъ воду и при прокаливаніи теряетъ также нашатырь и оставляетъ безводный хлористый магній въ видѣ бѣлой массы, состоящей изъ кристаллическихъ пластинокъ.

**Свойства.** *Водный хлористый магній* кристаллизуется въ видѣ иголь и столбиковъ. Хорошо растворяется въ водѣ. При нагрѣваніи онъ вмѣстѣ съ водой теряетъ и соляную кислоту ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O = MgO + 5H_2O + 2HCl$ ) такъ что подъ конецъ остается смѣсь  $MgO + MgCl_2$ . На этомъ свойствѣ  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  основанъ техническій способъ полученія изъ него соляной кислоты.

*Безводный хлористый магній* кристаллизуется въ видѣ прозрачныхъ пластинокъ, обладающихъ перламутровымъ блескомъ.  $MgCl_2$  растворимъ въ водѣ и спиртѣ. Во влажномъ воздухѣ онъ распыляется; въ сухомъ состояніи сохраняется хорошо.

**Испытаніе.** 2 гр. хлористаго магнія, растворенные въ 10 к. с. абсолютнаго алкоголя должны давать совершенно прозрачный растворъ. Водный растворъ хлористаго магнія (1:20) не долженъ давать мути отъ хлористаго барія (*сѣрная кислота*). Растворяютъ 3 гр. хлористаго магнія въ 20 к. с. воды, прибавляютъ хлористаго аммонія и избытокъ амміака; жидкость

даже при продолжительномъ стояннн не должна помутнѣть и выдѣлнть осадка (*мышьяковая и фосфорная кислоты*). Водный растворъ (1:20) не долженъ измѣняться: 1) при пропусканн сѣроводорода, 2) при прибавленн хлористаго аммонн, аммнака, щавелевокнслаго аммонн и сѣрнистаго аммонн (*металлы, известь и пр.*). При нагрѣванн крѣпкаго раствора хлористаго магнн съ растворомъ ѣдкаго натра не долженъ выдѣляться аммнакъ.

Количественное опредѣленн содержанн хлористаго магнн въ препаратѣ производится опредѣленнмъ вѣсовымъ путемъ *магнн* и *хлора*. Для опредѣленн *магнн* къ раствору испытываемаго препарата прибавляется хлористый аммонн и избытокъ аммнака, затѣмъ къ прозрачному раствору приливается избытокъ фосфорнокнслаго натрн и даютъ ему продолжительное время стоять, послѣ чего выдѣлнвшнйся осадокъ отфнльтровывается, промывается очень слабымъ растворомъ аммнака и прокаливается; получается пиропосфорнокнслый магнн, который и взвѣшивается. *Хлоръ* опредѣляется въ видѣ хлористаго серебра осажденнмъ подкнсленнаго азотной кислотой раствора испытываемаго препарата азотнокнслымъ серебромъ.

О содержанн хлористаго магнн въ растворахъ можно суднть по удѣльному вѣсу при помощи прилагаемой таблицы *Шифа*.

Удѣльный вѣсъ раствора хлористаго магнн при 24° *Шифа*.

Уд. вѣсъ.	Проп. MgCl <sup>2</sup> + 6H <sup>2</sup> O	Проп. MgCl <sup>2</sup>	Уд. вѣсъ.	Проп. MgCl <sup>2</sup> + 6H <sup>2</sup> O	Проп. MgCl <sup>2</sup>
1.0069	2	0.936	1.1519	42	19.656
1.0138	4	1.872	1.1598	44	20.592
1.0207	6	2.808	1.1677	46	21.528
1.0276	8	3.744	1.1756	48	22.464
1.0345	10	4.680	1.1836	50	23.400
1.0415	12	5.616	1.1918	52	24.336
1.0485	14	6.552	1.2000	54	25.272
1.0556	16	7.488	1.2083	56	26.208
1.0627	18	8.424	1.2167	58	27.144
1.0698	20	9.360	1.2252	60	28.080
1.0770	22	10.296	1.2338	62	29.016
1.0842	24	11.232	1.2425	64	29.952
1.0915	26	12.168	1.2513	66	30.888
1.0988	28	13.104	1.2602	68	31.824
1.1062	30	14.040	1.2692	70	32.760
1.1137	32	14.976	1.2783	72	33.696
1.1212	34	15.912	1.2875	74	34.632
1.1288	36	16.848	1.2968	76	35.568
1.1364	38	17.784	1.3063	78	36.504
1.1441	40	18.720	1.3159	80	37.440

**Употребленіе.** См. приготовленіе магnezіальноамміачнаго раствора. Хранить хлористый магній нужно въ хорошо закрытыхъ стеклянкахъ.

**Продажный хлористый магній.** Имѣются слѣдующіе препараты: *Magnesium chloratum purissimum* (очень хороший препаратъ), *Magnesium chloratum purum* (содержитъ примѣсъ натріевыхъ солей) и техническій хлористый магній, получаемый въ Стассфуртѣ какъ побочный продуктъ. Послѣдній препаратъ содержитъ большую примѣсъ сѣрнокислаго натрія, а потому не вполне растворимъ въ алкогольѣ.

## 182. Хлористый натрій (поваренная соль), NaCl, Мол. в. 58,37.

### *Natrium chloratum.*

**Приготовленіе.** Для полученія совершенно чистаго хлористаго натрія *Margerritz* предлагаетъ слѣдующій простой способъ. Въ насыщенный растворъ поваренной соли пропускаютъ на холоду хлористоводородный газъ, который поглощается водою, и тогда послѣдняя становится неспособною удерживать въ растворѣ весь хлористый натрій и потому выдѣляетъ большую его часть въ видѣ кристалловъ, между тѣмъ какъ всѣ подмѣси, бывшія въ NaCl, остаются въ растворѣ. Выдѣлившіеся кристаллы поваренной соли промываютъ на фильтрѣ соляной кислотой и высушиваютъ въ фарфоровой чашкѣ. Очищенная такимъ образомъ соль должна быть непременно прокалена передъ употребленіемъ для удаленія оставшагося въ ней хлористаго водорода. Химически-чистая соль можетъ быть также получена насыщеніемъ чистой соды соляной кислотой, фильтрованіемъ полученной жидкости и выпариваніемъ ея на водяной банѣ до-суха.

**Свойства.** Хлористый натрій кристаллизуется кубамя, почти одинаково растворимъ, какъ въ горячей, такъ и въ холодной водѣ.

*Водные растворы поваренной соли имютъ среднюю реакцію* и обладаютъ соленоватымъ вкусомъ. Въ спиртѣ хлористый натрій нерастворимъ и очень мало растворяется въ эфирѣ и концентрированной соляной кислотѣ. Чистая соль не гигроскопична. Смѣсь поваренной соли съ тремя вѣсовыми частями сѣнга понижаетъ температуру до  $-21^{\circ}$ . При красномъ каленіи хлористый натрій улетучивается, не разлагаясь. Послѣ сильнаго нагрѣванія пріобрѣтаетъ отъ дѣйствія кислорода и влаги воздуха *слабо щелочную реакцію*. Хлористый натрій—соединеніе очень прочное, а въ растворѣ весьма способное къ двойнымъ разложеніямъ; изъ нея получено большинство натріевыхъ солей. Удѣльный вѣсъ ея 2,15; т. п.  $772^{\circ}$ .

100 ч. воды растворяют NaCl по *Poggiale*.

t°	% соли.	t°	% соли.	t°	% соли.
— 10	33,49	14	35,87	80	38,22
— 5	34,22	25	36,13	90	38,87
0	35,52	40	36,64	100	39,61
+ 5	36,53	60	37,25	109,7	40,35
9	35,74	70	37,88	—	—

Удѣльный вѣсъ раствора хлористаго натрія при 15° (*Герлахъ*)

Уд. вѣсъ.	Проп. NaCl	Уд. вѣсъ.	Проп. NaCl	Уд. вѣсъ.	Проп. NaCl
1.00725	1	1.07335	10	1.14315	19
1.01450	2	1.08097	11	1.15107	20
1.02174	3	1.08859	12	1.15931	21
1.02899	4	1.09622	13	1.16755	22
1.03624	5	1.10384	14	1.17580	23
1.04366	6	1.11146	15	1.18404	24
1.05103	7	1.11938	16	1.19228	25
1.05851	8	1.12730	17	1.20098	26
1.06593	9	1.13523	18	1.20433	26.395

**Испытаніе.** 3 гр. хлористаго натрія растворяются въ 80 к. с. воды, растворъ нагрѣвается до кипѣнія и къ нему приливаютъ нѣсколько капель раствора хлористаго барія: даже послѣ продолжительнаго стоянія не должно быть мутн (*отсутствіе сѣрной кислоты*); 3 гр. соли растворяются въ 50 к. с. воды, растворъ нагрѣвается до кипѣнія и къ нему приливаютъ щавелево-кислаго аммонія, углекислаго натрія и сѣрнистаго аммонія: не должно произойти помутнѣнія (*отсутствіе щелочно-земельныхъ и тяжелыхъ металловъ*); къ 20 к. с. раствора хлористаго натрія (1:20) приливаютъ одну каплю хлорнаго желѣза и крахмального клейстера: не должно быть посинѣнія (*отсутствіе іода*); концентрированный растворъ хлористаго натрія не долженъ давать осадка отъ хлорной платины, даже по истеченіи нѣсколькихъ часовъ (*отсутствіе калия*); при нагрѣваніи раствора хлористаго натрія съ ѣдкой щелочью не долженъ выдѣляться *аммиакъ*.

**Количественное опредѣленіе NaCl.** Растворяють 0,2 гр. хлористаго натрія въ 100 к. с. воды, приливають нѣсколько капель раствора хромовокислаго калия и титруютъ нормальнымъ растворомъ азотнокислаго серебра до появленія краснаго осадка. 1 к. с.  $\frac{1}{10}$ -нормальнаго раствора серебра соотвѣтствуетъ 0,00585 гр. хлористаго натрія. При техническомъ анализѣ поваренной соли опредѣляютъ содержаніе въ ней магнія, кальція, сѣрной кислоты, воды и нерастворимыхъ частей.

**Употребленіе.** Поваренная соль употребляется очень часто для титрованія серебряныхъ растворовъ. Кромѣ того она служитъ также для приготовленія двойной соли хлористаго натрія и хлористаго палладія ( $2\text{NaCl} + \text{PdCl}_2$ ).

**Продажный хлористый натрій.** Существуютъ слѣдующіе препараты: *Natrium chloratum chemicum purum*, *Natrium chloratum purissimum*, *Natrium chloratum purissimum exsiccatum*, *Natrium chloratum purissimum fusum* и обыкновенная поваренная соль. Всѣ препараты съ обозначеніемъ *purissimum* пригодны для аналитическихъ цѣлей; они содержатъ обыкновенно только слѣды сѣрнокислыхъ солей кальція или магнія.

### 183. Хлорная платина (вѣрнѣе хлороплатиновая кислота), $\text{PtCl}_4 + 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), Мол. в. 516,28.

#### *Platina chlorata.*

**Приготовленіе.** Платиновыя стружки очищаются сначала кипяченіемъ въ азотной кислотѣ и затѣмъ растворяются въ царской водкѣ при слабомъ нагрѣваніи. Растворъ выпаривается (прибавляя соляную кислоту) на водяной банѣ. При этомъ получаютъ расплывчатые, красно-бурые кристаллы вышеприведеннаго состава. Препарат этотъ плетъ обыкновенно подъ неправильнымъ названіемъ «хлорная платина», формула которой  $\text{PtCl}_4$ .  $\text{PtCl}_4$  можетъ быть получена нагрѣваніемъ  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  до  $300^\circ$  въ струѣ хлора или осажденіемъ азотнокислымъ серебромъ соединенія  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6$  и кипяченіемъ послѣдняго съ водой:  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6 = 2\text{AgCl} + \text{PtCl}_4$ .

**Свойства.**  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  представляетъ кислоту, дающую соли типа  $\text{R}_2\text{PtCl}_6$ ; она легко растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ; кристаллизуется съ 6-ю частицами воды. Съ калиемъ, аммоніемъ, рубидіемъ, цезіемъ и многими органическими основаніями кислота эта даетъ нерастворимыя соли. При нагрѣваніи сухой  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  выдѣляется не только хлористоводородный газъ, но и хлоръ.

**Испытаніе.** 1 гр. препарата долженъ давать съ 10 к. с. абсолютнаго алкоголя прозрачный растворъ. Водный растворъ препарата долженъ быть чистаго желтаго цвѣта; красный или бурый цвѣтъ раствора указываетъ на примѣсь хлористой платины или прудія. Водный растворъ препарата (1:20) не долженъ давать мути съ растворомъ хлористаго барія (*отсутствіе сѣрной кислоты*) и съ разведенной сѣрной кислотой (*отсутствіе солей барія*). 2 гр. препарата сильно прокаливаютъ, остатокъ нагреваютъ на водяной банѣ и обрабатываютъ въ теченіе  $\frac{1}{4}$  часа разведенной азотной кислотой (5 к. с. азотной кислоты, уд. в. 1,20+20 к. с. воды); фильтруютъ, фильтратъ сначала испаряютъ, затѣмъ накаливаютъ; остатокъ не долженъ вѣсить болѣе 4—5 мг.

**Количественное опредѣленіе содержанія платины въ препаратѣ** производится такъ: платину осаждаютъ чистымъ хлористымъ калиемъ; полученный осадокъ *хлороплатината калия* промываютъ, высушиваютъ и взвѣшиваютъ. Подроб. см. *Precht: Zeitschr. f. analyt. Chemie* 1879, стр. 520.

**Употребленіе.** Хлорная платина образуетъ съ хлористыми соединеніями щелочныхъ металловъ двойныя соли (*хлороплатинаты*), изъ которыхъ соли калия (рубидія и цезія) и аммонія весьма трудно растворимы въ водѣ и спиртѣ, патривая же соль легко растворима. Поэтому хлорная платина и служитъ главнымъ образомъ для опредѣленія калия и аммонія.

Хлорная платина въ крупныхъ нейтральныхъ и кислыхъ растворахъ солей калия производитъ *желтый*, состоящій изъ мелкихъ октаэдрическихъ кристалловъ, *тяжелый осадокъ хлороплатината калия* ( $K_2PtCl_6$ ). Въ слабыхъ растворахъ осадокъ образуется медленно; прибавка спирта способствуетъ его выдѣленію. При прокалываніи хлороплатинатъ калия разлагается на *хлоръ*, *хлористый калий* и *металлическую платину*:



Хлорная платина въ растворахъ аммонія даетъ *желтый осадокъ хлороплатината аммонія*  $[(NH_4)_2PtCl_6]$ . Послѣдній вполне похожъ по своимъ свойствамъ на хлороплатинатъ калия. При прокалываніи  $(NH_4)_2PtCl_6$  разлагается на хлористый аммоній и хлоръ, которые улетучиваются, и оставляетъ только металлическую платину:



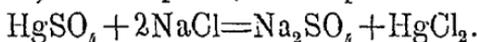
**Продажная хлорная платина.** Специальный препаратъ для аналитическихъ цѣлей очень чистъ; въ рѣдкихъ случаяхъ онъ содержитъ сѣрную кислоту и хлористую платину.

## 184. Хлорная ртуть (сулема), $\text{HgCl}_2$ , Мол. в. 270,54.

### Hydrargyrum bichloratum.

**Приготовление.** Сулема можетъ быть приготовлена *сухимъ* или *мокрымъ путемъ*.

*Сухимъ путемъ* она получается возгонкою смѣси изъ сѣрнортутной соли \*) съ хлористымъ натріемъ:



Возгонка производится въ стеклянныхъ ретортахъ съ длинной отводной трубкой. Реторту нагрѣваютъ на песчаной банѣ.

*Мокрымъ путемъ* хлорная ртуть получается или изъ 1) окиси ртути, или 2) изъ  $\text{HgSO}_4$ . По первому способу работа ведется такимъ образомъ: 10 ч. окиси ртути растираютъ съ водою въ жидкую кашицу, которую вливаютъ небольшими порціями въ  $13\frac{1}{2}$  ч. соляной кислоты, уд. в. 1,134, предварительно разбавленной двойнымъ количествомъ воды и нагрѣтой до кипѣнія. По совершенномъ раствореніи окиси ртути жидкость процѣживается, упаривается и подвергается кристаллизациі.

Мокрымъ путемъ изъ сѣрнортутной соли сулема готовится смѣшеніемъ растворовъ  $\text{HgSO}_4$  и  $\text{NaCl}$ . Полученный при этомъ продуктъ всегда содержитъ примѣсь  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Хлорная ртуть получается также раствореніемъ ртути въ царской водкѣ.

**Свойства.** Сулема, приготовленная возгонкою, представляется въ видѣ бѣлыхъ, просвѣчивающихъ массъ. Сулема растворима въ водѣ, особенно легко въ горячей, изъ которой, по охлажденіи, кристаллизуется безцвѣтными иглами (ромбическія призмы). Еще лучше она растворяется въ спиртѣ и эфирѣ.

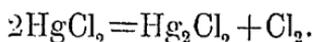
100 ч. воды растворяютъ ‰  $\text{HgCl}_2$ .

t°	‰ $\text{HgCl}_2$	t°	‰ $\text{HgCl}_2$	t°	‰ $\text{HgCl}_2$
0	5,73	20	7,39	80	24,30
10	6,57	50	11,34	100	53,96

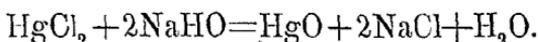
*Водные растворы имѣютъ кислую реакцію, ѣдкій металли-*

\*) Сѣрнокислую ртуть ( $\text{HgSO}_4$ ) готовятъ раствореніемъ при сильномъ нагрѣваніи 5 ч. металлической ртути въ 6 ч. концентрированной сѣрной кислоты.

чекій вкучь и *чрезвычайно ядовиты* \*). Сулема плавится при 265°, кипить при 300°. При нагрѣваніи разлагается на каломель и хлоръ:



Ѣдкія щелочи и щелочныя земли осаждаютъ изъ раствора сулемы *желтую окись ртути*:



Сулема соединяется съ окисью ртути, образуя хлорокись или основную соль, состава  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$ . Амміакъ осаждаеть изъ раствора сулемы бѣлый осадокъ, состава  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ , называемый *хлористымъ меркураммоніемъ*:



Водные растворы хлорной ртути разлагаются постепенно подъ вліяніемъ свѣта и кислорода воздуха, причемъ образуются *каломель, соляная кислота и кислородъ*. Сулема свертываетъ бѣлокъ и предохраняеть органическія вещества отъ гніенія.

**Испытаніе.** Чистая сулема представляетъ совершенно бѣлый порошокъ; она должна вполнѣ улетучиваться при накаливаніи и растворяться безъ остатка въ водѣ, спиртѣ и эенрѣ.

По осажденіи воднаго раствора сулемы сѣроводородомъ, безцвѣтный фильтратъ (отъ сѣрнистой ртути) не долженъ при испареніи оставлять вѣсогомаго остатка.

*Испытаніе на приимтъ мышьяка* производится такъ: осажденная сѣроводородомъ сѣрнистая ртуть взбалтывается со слабымъ амміакомъ, фильтратъ, по прибавленіи азотной кислоты, не долженъ ни *выдѣлять желтаго осадка*, ни окрашиваться въ желтый цвѣтъ.

**Употребленіе.** Хлорная ртуть производитъ въ растворахъ іодистоводородной кислоты и ея солей (см. выше свойства іодистаго калия) *ярко-красный осадокъ двуіодистой ртути* ( $\text{HgJ}_2$ ), растворимый въ іодистомъ калиѣ въ безцвѣтную жидкость. Сулемой пользуются также для открытія олова, когда послѣднее находится въ видѣ  $\text{SnCl}_2$ . Если къ раствору, содержащему самыя малыя количества хлористаго олова, прибавить хлорной ртути, то образуется *бѣлый осадокъ каломели* (см. употребленіе хлористаго олова). Сулема служитъ также для открытія муравьиной кислоты.

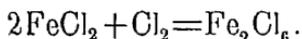
**Продажная сулема.** Специальные препараты очень хороши.

\*) Противодіемъ при отравленіи сулемою служитъ: жженая магнезія съ сахаромъ и водою и молочная сыворотка со взбитымъ въ пѣну яичнымъ бѣлкомъ.

## 185. Хлорное желѣзо, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , Мол. в. 539,50.

### Ferrum sesquichloratum.

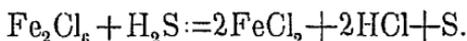
**Приготовленіе.** Въ растворъ хлористаго желѣза пропускають хлоръ до тѣхъ поръ, пока взятая проба жидкости не будетъ давать синяго окрашиванія отъ раствора красной кровяной соли, что укажетъ на то, что вся соль закиси желѣза перешла въ окисную соль:



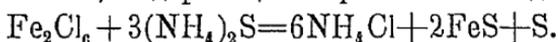
Полученный растворъ хлорнаго желѣза выпаривается на водяной банѣ до густого сиропа и подвергается кристаллизаціи.

Хлорное желѣзо получается также нагрѣваніемъ желѣза въ струѣ хлора ( $\text{Fe}_2 + 3\text{Cl}_2 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) или раствореніемъ желѣза въ царской водкѣ.

**Свойства.** Хлорное желѣзо представляется въ видѣ непрозрачныхъ, блестящихъ, буро-красныхъ пластинокъ, расплывающихся на воздухѣ въ бурую жидкость. Оно растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ и даетъ растворъ желтаго цвѣта. *Водные растворы показываютъ кислую реакцію.* Растворы хлорнаго желѣза въ спиртѣ и эфирѣ обезцвѣчиваются отъ дѣйствія лучей солнца, причемъ осаждается хлористое желѣзо ( $\text{FeCl}_2$ ) и выдѣляется хлоръ. Водные его растворы разлагаются спустя долгое время, выдѣляя осадокъ основной соли (*Менделѣевъ*). При температурѣ  $110^\circ\text{C}$ . хлорное желѣзо улетучивается, не разлагаясь. При дѣйствіи сѣрнистаго водорода на хлорное желѣзо, оно обезцвѣчивается и жидкость мутится отъ выдѣлившейся сѣры:



Отъ прибавки сѣрнистаго аммонія получается осадокъ односѣрнистаго желѣза, содержащаго примѣсь свободной сѣры:



**Испытаніе.** Чистое хлорное желѣзо не должно давать синяго окрашиванія отъ красной кровяной соли (*отсутствіе*  $\text{FeCl}_2$ ), не давать бураго кольца отъ прибавленія кристаллика  $\text{FeSO}_4$  и крѣпкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (*отсутствіе*  $\text{HNO}_3$ ), не давать бѣлаго осадка отъ  $\text{BaCl}_2$  (*отсутствіе*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Отъ амміака или ѣдкаго кали долженъ получиться *красно-бурый объемистый осадокъ водной окиси желѣза* [ $\text{Fe}_2(\text{HO})_6$ ]. Сѣроводородъ не долженъ давать осадка (*отсутствіе металловъ*). Растворъ хлорнаго желѣза, насыщенный амміакомъ до прекращенія выдѣленія бураго осад-

ка, долженъ давать фильтратъ, въ которомъ сѣрнистый аммоній не производитъ никакого осадка (*отсутствіе цинка*).

**Употребленіе.** См. выше свойства фосфорной и карболовой кислотъ. Хлорное желѣзо, какъ соль окиси желѣза, можетъ также служить для открытія салициловой кислоты (см. выше употребленіе салициловой кислоты). Хлорное желѣзо даетъ осадки съ бензойнокислыми и янтарнокислыми солями и не осаждастъ солей уксусной и муравьиной кислотъ, слѣдовательно оно можетъ служить для раздѣленія этихъ кислотъ. Хлорное желѣзо служитъ также для открытія *железистосинеродистоводородной* кислоты ( $H_4FeC_6N_6$ ), съ которою онъ даетъ осадокъ *железистосинеродистаго желѣза* [берлинской лазури,  $Fe_7(CN)_{18}$ ].

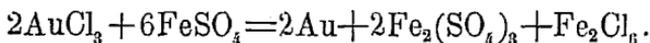
**Продажное хлорное желѣзо.** Очень часто попадаютъ препараты съ большимъ содержаніемъ мышьяка и сѣрной кислоты.

## 186. Хлорное золото, $AuCl_3$ , Мол. в. 302,81.

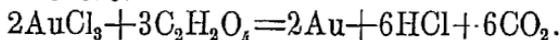
### Aurum chloratum.

**Приготовленіе.** Кусочки золота растворяются въ царской водкѣ. Полученный растворъ разбавляется водою и испытывается на содержаніе мѣди желтой кровяной солью. Если при этомъ получается *коричнево-красный осадокъ*, то это укажетъ на присутствіе мѣди. Тогда растворъ золота смѣшивается съ избыткомъ раствора желѣзнаго купороса; при этомъ все золото восстанавливается и осаждается въ видѣ буровато-чернаго порошка. Послѣдній промывается нѣсколько разъ водою, растворяется въ царской водкѣ и растворъ выпаривается до-суха на водяной банѣ.

**Свойства.** Хлорное золото растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Растворы имѣютъ желтый цвѣтъ; они разлагаются отъ дѣйствія свѣта, причемъ выдѣляется металлическое золото. На организмъ они дѣйствуютъ ядовито. Соли закиси желѣза дѣйствуютъ на растворъ хлорнаго золота восстанавливающимъ образомъ:



Щавелевая кислота при нагрѣваніи восстанавливаетъ изъ  $AuCl_3$  металлическое золото:



$KNO$  и  $NaHO$  даютъ въ растворѣ  $AuCl_3$  *красновато-желтый осадокъ*, легко растворимый въ избыткѣ реактива. *Аммиакъ* производитъ желтый осадокъ (только въ крѣпкихъ растворахъ),

извѣстный подъ именемъ *гремучаго золота*. *Азотистокислый калий* ( $\text{KNO}_2$ ) осаждаетъ изъ сильно разведенныхъ растворовъ хлорнаго золота металлическое золото. Отношеніе  $\text{AuCl}_3$  къ  $\text{SnCl}_2$  см. употребленіе хлористаго олова.

*Ad. Carnot (Fresenius: Z. f. a. Chemie 1886 г., стр. 220)* описываетъ слѣдующую реакцію на соли золота. Если къ слабому раствору  $\text{AuCl}_3$  прибавить нѣсколько капель раствора мышьяковой кислоты, 2—3 капли хлорнаго желѣза и столько же чистой соляной кислоты, затѣмъ развести всю эту смѣсь въ 100 к. с. воды и опустить въ полученный такимъ образомъ растворъ кусочекъ цинка, то жидкость кругомъ этого металла тотчасъ же принимаетъ *пурпуровую окраску*. При взбалтываніи жидкости вся она окрашивается въ *розовый* или *пурпуровый цвѣтъ*. Если опытъ производится согласно только-что описанному способу, то окрашиваніе сохраняется въ теченіе получаса; наоборотъ-же оно совершенно исчезаетъ черезъ нѣкоторое время, если вмѣсто цинка употребляютъ цинковую пыль. *Carnot* увѣряетъ, что описываемая имъ реакція отличается чрезвычайной чувствительностью. Помощью ея можно открыть золото даже въ самыхъ слабыхъ растворахъ, содержащихъ  $\frac{1}{1000000}$  ч. золота. Если соляная кислота была прибавлена нѣсколько позже, то не получается прозрачнаго раствора, но образуется *пурпуровый осадокъ*. Если растворъ хлорнаго золота имѣетъ очень кислую реакцію, тогда онъ окрашивается въ *синій цвѣтъ*. Если вмѣсто мышьяковой кислоты употребляютъ фосфорную, то жидкость окрашивается въ *фиолетовый* или *синій цвѣтъ*.

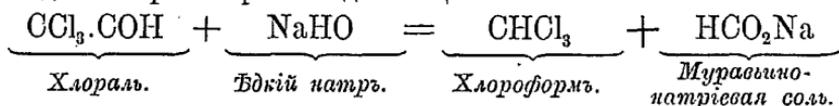
**Употребленіе.** См. употребленіе хлористаго олова.

**Продажное хлорное золото.** Продажные препараты содержатъ обыкновенно около 50% золота.

## 187. Хлороформъ, $\text{CHCl}_3$ , Мол. в. 119,08.

### Chloroformium.

**Приготовленіе.** Очень чистый хлороформъ получается перегонкой хлорала ( $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ ) или хлоральгидрата ( $\text{CCl}_3\text{.CON.H}_2\text{O}$ ) съ воднымъ растворомъ ѣдкой щелочи:



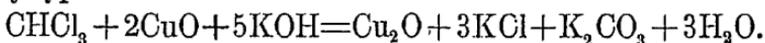
Въ большихъ количествахъ хлороформъ готовится дѣйствіемъ хлорной извести на винный спиртъ.

**Свойства.** Безцвѣтная, легко подвижная и летучая жидкость со своеобразнымъ эфирнымъ запахомъ и сладковатымъ вкусомъ; темп. кипѣнія  $61,2^{\circ}$ , затвердѣваетъ при  $-70^{\circ}$ , уд. в. 1,498 (при  $15^{\circ}$ ). Въ водѣ хлороформъ очень плохо растворяется и 1 литръ насыщеннаго раствора содержитъ при комнатной температурѣ около 7 гр. хлороформа; смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ съ виннымъ спиртомъ, эфиромъ и сѣроуглеродомъ. Онъ не горючъ. *Работать съ хлороформомъ слѣдуетъ крайне осторожно.* Онъ растворяетъ жиры, смолы, камфору, іодъ (см. свойства іода, стр. 98), бромъ, гуттаперчу, разные алкалоиды и проч. Хлороформъ представляетъ прекрасное анестезирующее средство и имѣетъ громадное примѣненіе въ медицинѣ. При вдыханіи его теряется сознание и чувствительность. Чистый хлороформъ очень нестойкое соединеніе и подъ вліяніемъ воздуха и свѣта нѣсколько разлагается. Замѣчено, что хлороформъ съ содержаніемъ около 1% спирта, гораздо лучше сохраняется и этимъ свойствомъ пользуются на практикѣ. Самыя малыя количества хлороформа могутъ быть открыты по отвратительному запаху гнилыхъ грибовъ, обнаруживающемуся, если къ испытываемой жидкости прибавить нѣсколько капель анилина и спиртоваго раствора ѣдкаго натра (см. употребленіе).

**Испытаніе.** Хлороформъ долженъ быть прозраченъ, не показывать кислой реакціи и не давать мутн отъ прибавленія раствора  $\text{AgNO}_3$ . Онъ долженъ вполне улетучиваться при обыкновенной температурѣ и не желтѣть, если смѣшать его съ равнымъ объемомъ концентрированной сѣрной кислоты.

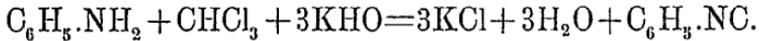
Для открытія присутствія алкоголя, альдегида, этилена въ хлороформѣ *Dr. Ad. Jolles* (Pharmaceutische Rundschau, 1887 г., стр. 191) предлагаетъ слѣдующій способъ. Испытуемый хлороформъ взбалтывается въ пробиркѣ съ нѣсколькими кристалликами химически-чистаго марганцовистокислаго калия ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ). Въ случаѣ присутствія въ немъ алкоголя образуются *желто-бурая пятна* вокругъ кристалликовъ  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . Пятна эти тѣмъ больше, чѣмъ больше алкоголя содержится въ испытываемомъ хлороформѣ.

**Количественное опредѣленіе хлороформа** основано на способности его возстановлять закись мѣди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) изъ щелочныхъ растворовъ солей окиси мѣди. При нагреваніи по *Vaudrimont*'у фелинговой жидкости съ хлороформомъ выдѣляется красный осадокъ  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Реакція происходитъ согласно слѣдующему уравненію:



**Употребленіе.** Хлороформъ имѣетъ большое примѣненіе въ

лабораторной практикѣ въ качествѣ растворителя (см. свойства). Имѣ очень часто приходится пользоваться при экстрагированіи. Хлороформъ можетъ служить реактивомъ на первичные амины (анилинъ и др., какъ жирные, такъ и ароматическіе) такъ какъ они при нагрѣваніи съ хлороформомъ въ присутствіи алкогольнаго раствора ѣдкой щелочи даютъ *изонитрилы* съ очень характернымъ запахомъ. (Реакція *Гобмана*). Реакція протекаетъ по слѣдующему уравненію:



**Продажный хлороформъ.** Кромѣ хлороформа, приготовляемаго изъ бѣлильной извести и спирта, въ продажѣ имѣется очень чистый хлороформъ «изъ хлоральгидрата», хлороформъ «*Пикте*» и хлороформъ «*Анилотца*». Обыкновенно продажный хлороформъ содержитъ около 1% спирта, что дѣлаетъ его менѣе способнымъ разлагаться. Чтобы избавиться отъ этой иногда нежелательной примѣси, промываютъ хлороформъ чистой сѣрной кислотой, прибавляютъ затѣмъ поташу и перегоняютъ.

Хлороформъ «*Пикте*» получается замораживаніемъ обыкновеннаго хлороформа при  $-70^{\circ}$  до  $-80^{\circ}$ , причемъ хлороформъ выдѣляется въ видѣ длинныхъ иголь (примѣси остаются въ маточномъ растворѣ). Какъ хлороформъ «*Пикте*», такъ и хлороформъ «изъ хлоральгидрата» разлагаются при храненіи, если къ нимъ не прибавить около 1% спирта. Хлороформъ «*Анилотца*» (или *салицилидъ-хлороформъ*) представляетъ кристаллическое соединеніе ангидрида салициловой кислоты съ хлороформомъ  $(C_6H_4 \begin{matrix} \{ \\ (1) CO \\ (2) O \end{matrix})_2 CHCl_3$ , въ которомъ хлороформъ играетъ ту-же роль, что кристаллизационная вода во многихъ кристаллическихъ соединеніяхъ; при небольшомъ нагрѣваніи салицилида-хлороформа выдѣляется очень чистый хлороформъ.

## 188. Хлоръ, Cl, Ат. в. 35,37 (и хлорная вода).

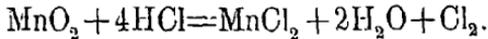
С h l o r.

**Приготовленіе.** Въ лабораторіяхъ обыкновенно получаютъ хлоръ слабымъ нагрѣваніемъ въ колбѣ 1 ч. перекиси марганца въ кусочкахъ съ 6 ч. простой соляной кислоты \*). Реакція происходитъ по уравненію:

\*) Хлоръ можно также получить изъ хлористаго натрія (4 ч.), перекиси марганца (3 ч.) и крѣпкой сѣрной кислоты (9 ч. кислоты разбавляются 5 ч. воды). Нагрѣваніе можетъ быть произведено въ водяной банѣ. Реакція протекаетъ по слѣдующему уравненію:



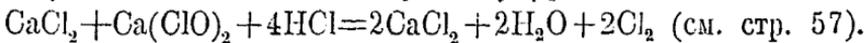
*Вилеръ* даетъ слѣдующій, вполне одобренный *Фрезенюсомъ*, рецептъ для полученія хлора: 18 ч. крупной поваренной соли, 15 ч. мелкоистолченной хорошей перекиси марганца помѣщаютъ въ стеклянную колбу и обливаютъ вполне охлажденною смѣсью изъ 45 ч. англійской сѣрной кислоты и 21 ч. воды.



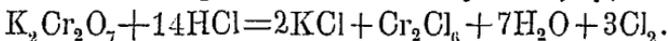
Для очищенія выдѣляющагося хлора отъ хлористаго водорода \*) его пропускаютъ черезъ U-образную трубку, наполненную кусками перекиси марганца или, что гораздо лучше, черезъ вульфову стклянку, содержащую растворъ хамелеона.

Собирать хлоръ можно прямо въ сухомъ сосудѣ, опустивши газоотводную трубку на дно его; хлоръ тяжелѣе воздуха и потому онъ ложится тяжелымъ слоемъ на дно сосуда, понемногу вытѣсняя воздухъ. По цвѣту хлора можно судить о наполненіи сосуда.

Очень удобный лабораторный способъ полученія хлора, предложенный *Винклеромъ*, состоитъ въ дѣйствіи соляной кислоты на хлорную известь. Реакція не требуетъ нагрѣванія и хорошо протекаетъ въ *китовскомъ* аппаратѣ. Къ хлорной извести обыкновенно примѣшиваютъ  $\frac{1}{4}$  по вѣсу гипса и пѣз смѣси формуютъ маленькіе кубики. Соляную кислоту берутъ уд. в. 1,124 и разбавляютъ ее равнымъ объемомъ воды. Реакція протекаетъ согласно слѣдующему уравненію:



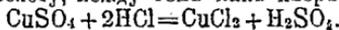
Очень часто въ лабораторіяхъ получаютъ хлоръ дѣйствіемъ простой дымящейся соляной кислоты на двухромовокислый калий; на 1 в. ч. двухромовокислаго калия берется 9 в. ч. соляной кислоты, уд. в. 1,15. Приливать кислоту нужно не сразу. Поступаютъ обыкновенно такъ: половину всего потребнаго количества кислоты разбавляютъ равнымъ объемомъ воды и ею обливаютъ двухромовокислый калий, затѣмъ колбу нѣсколько нагрѣваютъ и приливаютъ другую половину кислоты. Выдѣленіе хлора идетъ очень ровно и требуетъ незначительнаго нагрѣванія. Реакція протекаетъ по слѣдующему уравненію:



Растворъ хлора въ водѣ носить названіе *хлорной воды*; она часто примѣняется въ лабораторной практикѣ и готовятъ ее, пропуская хлоръ черезъ вульфову стклянку съ водой.

**Свойства.** Хлоръ представляетъ газъ желтоватозеленаго цвѣта, съ запахомъ чрезвычайно удушливымъ. Хлорная вода представляетъ жидкость зеленоватаго цвѣта, имѣющую тотъ же

\*) Для очищенія хлора отъ хлористоводороднаго газа *Stolba (Fresenius: Z. f. a. Chemie, 1874 г., стр. 169)* совѣтуетъ пропускать хлоръ сначала черезъ крѣпкій растворъ *мѣднаго купороса* и затѣмъ промыть его водою. Дѣйствіе  $\text{CuSO}_4$  основано на способности хлористоводороднаго газа образовать съ мѣдною солью хлористую мѣдь и сѣрную кислоту, между тѣмъ какъ хлоръ не дѣйствуетъ на  $\text{CuSO}_4$ :



Промывкою въ водѣ хлоръ очищается отъ приставшихъ къ нему частичекъ мѣдной соли.

характерный запахъ, что и самъ газъ. Она разлагается при дѣйствіи свѣта (даетъ  $O$  и  $HCl$ ), поэтому она должна сохраняться въ небольшихъ темныхъ, совершенно полныхъ, стеклянкахъ и въ темномъ мѣстѣ. Хлоръ обезцвѣчиваетъ многія органическія красящія вещества, поэтому онъ и употребляется для бѣленія тканей. Хлоръ очень ядовитъ, поэтому работы съ нимъ слѣдуетъ производить подѣ тягой. *Хлоръ и хлорная вода обезцвѣчиваютъ лакмусовую бумажку.*

**Испытаніе.** Хлорная вода не должна содержать хлористоводородной кислоты. Это узнается такимъ образомъ: испытуемая хлорная вода взбалтывается съ металлической ртутью до прекращенія выдѣленія бѣлаго осадка; фильтратъ не долженъ показывать кислой реакціи и не давать мути отъ раствора  $AgNO_3$ . Хлорная вода должна содержать  $0,4\%$  хлора.

**Употребленіе.** Хлоръ и хлорная вода служатъ для вытѣсненія іода и брома изъ ихъ соединений. Хлоръ употребляется также для разрушенія органическихъ соединений и для приготовления бертолетовой соли (см. приготовленіе  $KClO_3$ ). Хлоръ отличается способностью переводить соли закиси желѣза въ соли окиси (см. приготовленіе  $Fe_2Cl_6$ ).

**Продажный хлоръ.** Въ продажѣ имѣется жидкій хлоръ въ стальныхъ бомбахъ; въ бомбѣ обыкновенно около 5 кг. хлора.

## 189. Хлоръ-цинкъ-іодъ.

**Приготовленіе.** По *Шульцу* получается раствореніемъ цинка въ соляной кислотѣ и выпариваніемъ раствора, въ присутствіи металлическаго цинка, до густоты сиропа. Къ послѣднему прибавляютъ іодистаго калия сколько растворится и затѣмъ избытокъ іода; въ случаѣ надобности растворъ можно разбавить водой. *С. Навашинъ* \*) предлагаетъ готовить этотъ реактивъ прямо изъ хлористаго цинка ( $ZnCl_2$ ). Прибавляя понемногу хлористаго цинка въ воду (но не обратно), получимъ растворъ желаемой консистенціи, съ которымъ поступаютъ согласно вышесказанному. Еще лучше оставить хлористый цинкъ надолго открытымъ въ сыромъ мѣстѣ; поглощая влагу, онъ расплывается въ густѣйшій сиропъ.

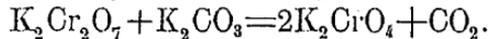
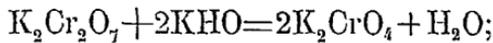
**Употребленіе.** Хлоръ-цинкъ-іодъ служитъ реактивомъ на клѣтчатку. Отъ дѣйствія капли реактива на разрѣзъ тканей клѣтчатковыя стѣнки принимаютъ фіолетовую окраску, деревянистыя-же желтѣютъ.

\*) См. Э. *Страсбургеръ*: Краткій практ. к. растит. гистологіи, 1886 г., стр. 297.

## 190. Хромовокислый калий, $K_2CrO_4$ , Мол. в. 194,35.

### Kalium chromicum flavum.

**Приготовление.** Продажная соль перекристаллизовывается. Фабричнымъ путемъ  $K_2CrO_4$  получается обжиганіемъ въ пламенной печи порошкообразной смѣси изъ *хромистаго желѣзнака* ( $2FeO, Cr_2O_3$ ), *селитры* ( $KNO_3$ ) и *поташа* ( $K_2CO_3$ ). Сплавленная масса содержитъ  $K_2CrO_4$ , который и выщелачивается водой. Растворъ процеживается, упаривается и подвергается кристаллизаціи. Въ лабораторіяхъ  $K_2CrO_4$  можетъ быть полученъ дѣйствіемъ ѣдкаго кали или поташа на  $K_2Cr_2O_7$ :



**Свойства.** Хромовокислый калий представляетъ желтый кристаллическій порошокъ, легко растворимый въ водѣ и нерастворимый въ спиртѣ и эфирѣ.

100 ч. воды растворяютъ:

t°	% $K_2CrO_4$	t°	% $K_2CrO_4$	t°	% $K_2CrO_4$
0	58,9	40	67,0	80	75,1
10	60,9	50	69,0	90	77,1
20	62,9	60	71,0	100	79,1
30	65,0	70	73,0		

*Водные растворы имѣютъ слабо-щелочную реакцію.* Отъ прибавленія къ нимъ азотной, соляной, муравьиной, уксусной, щавелевой и виннокаменной кислотъ краснѣютъ.

**Испытаніе.** Чистый  $K_2CrO_4$  долженъ вполне растворяться въ водѣ и давать совершенно прозрачный желтый растворъ. Отъ  $AgNO_3$  долженъ получаться темнокрасный осадокъ, вполне растворяющійся въ азотной кислотѣ. Растворъ 3 гр.  $K_2CrO_4$  въ 100 к. с. воды, подкисленный соляной кислотой, не долженъ давать мути отъ хлористаго барія (*спрная кислота*).

**Употребленіе** см. приготовленіе хромпика. Кромъ того, хромовокислый калий служитъ реактивомъ для открытія солей барія и свинца. Въ растворахъ баритовыхъ соединеній получается *свѣтло-желтый осадокъ хромовокислаго барія* ( $BaCrO_4$ ). Въ растворахъ свинцовыхъ солей онъ производитъ *желтый*.

осадокъ хромовокислаго свинца ( $PbCrO_4$ ), легко растворимый въ ѣдкомъ натрѣ и кали, трудно растворимый въ слабой азотной кислотѣ и вовсе нерастворимый въ уксусной кислотѣ.  $K_2CrO_4$  примѣняется еще въ объемномъ анализѣ въ качествѣ индикатора при титрованіи хлористыхъ соединений азотнокислымъ серебромъ и для приготовления нѣкоторыхъ нормальныхъ растворовъ.

**Продажный хромовокислый калий.** Очень часто попадаются препараты, показывающіе сильно щелочную реакцію; встрѣчаются также препараты съ большимъ содержаніемъ сульфатовъ и, наконецъ, такіе, которые даютъ муть при раствореніи.

### 191. Хромовосвинцовая соль, $PbCrO_4$ , Мол. в. 322,68.

#### Plumbum chromicum.

**Приготовление.** Растворъ свинцоваго сахара [ $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ], подкисленный уксусной кислотой, осаждаютъ растворомъ двухромовокалиевой соли ( $K_2Cr_2O_7$ ). Полученный такимъ образомъ желтый осадокъ промывается нѣсколько разъ водою, высушивается и затѣмъ прокаливается въ гессенскомъ тиглѣ до расплавленія, послѣ чего превращается въ тонкій порошокъ и просѣивается черезъ сито.

**Свойства.** Прокаленная хромовосвинцовая соль представляетъ грязно-коричнево-красный тяжелый порошокъ, нерастворимый въ водѣ.

**Испытаніе.** При нагрѣваніи не должна выдѣляться угольная кислота (*отсутствіе органическихъ веществъ*). 5 гр. хромовокислаго свинца взбалтываются съ дистиллированной горячей водою, фильтруютъ, фильтратъ при испареніи не долженъ давать остатка (*отсутствіе растворимыхъ въ водѣ веществъ*).

**Употребленіе.** Хромовосвинцовая соль, какъ и окись мѣди, употребляется при органическихъ анализахъ для сжиганія органическихъ веществъ.  $PbCrO_4$ , бывшая уже разъ въ употребленіи, можетъ снова идти въ дѣло, если ее прокалить съ нѣкоторымъ количествомъ азотной кислоты.

**Продажная хромовосвинцовая соль.** Для аналитическихъ цѣлей имѣются въ продажѣ слѣдующіе два препарата:

1) Plumbum chromicum rigrum—вполнѣ удовлетворительный препаратъ.

2) Plumbum chromicum fusum, который готовится прокаливаніемъ нейтральной соли; въ виду чего въ немъ очень часто содержится примѣсь окиси хрома, такъ какъ при сплавленіи

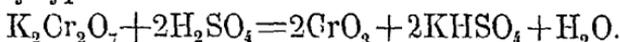
нейтральной соли она разлагается на основную соль и окись хрома.

По наблюдениямъ *Н. Любавина* хромовокислый свинецъ иногда содержитъ угольную кислоту (*Zeitschrift f. analyt. Chemie* 1887 г., стр. 629).

## 192. Хромовый ангидридъ, $\text{CrO}_3$ , Мол. в. 100,33.

### *Acidum chromicum.*

**Приготовление** \*). Къ нагрѣтому до  $50^\circ$  100 гр. концентрированного раствора двухромовокислаго калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) приливаютъ 150 гр. крѣпкой сѣрной кислоты. Реакція идетъ по слѣдующему уравненію:



Хромовый ангидридъ выдѣляется прибавленіемъ разбавленной сѣрной кислоты, въ которой онъ почти нерастворимъ. Кислотный слой сливается, хромовый ангидридъ промывается вновь сѣрной кислотой и перекристаллизовывается изъ воды.

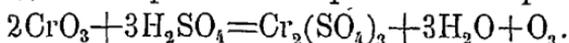
Продажный хромовый ангидридъ содержитъ обыкновенно довольно много сѣрной кислоты; очищаютъ его осторожнымъ прибавленіемъ хромовокислаго барія ( $\text{BaCrO}_4$ ) и перекристаллизацией изъ воды \*\*).

**Свойства.** Хромовый ангидридъ представляетъ буро-красныя нѣлы съ темп. плавленія отъ  $180-190^\circ$ ; плавится онъ съ нѣкоторымъ разложеніемъ, причемъ нѣсколько окрашивается. На воздухѣ онъ расплывается, въ водѣ легко растворимъ; растворъ — *кислый*, оставляющій на кожѣ желтыя пятна. *Онъ ядовитъ*. Хромовый ангидридъ является очень сильнымъ окисляющимъ веществомъ, такъ какъ онъ очень легко отдаетъ половину своего кислорода:  $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_3$ .

При нагрѣваніи хромоваго ангидрида со спиртомъ, послѣдній очень быстро превращается въ альдегидъ:



При нагрѣваніи хромоваго ангидрида съ крѣпкой сѣрной кислотой, красный цвѣтъ хромоваго ангидрида переходитъ въ зеленый вслѣдствіе образованія сѣрнокислаго хрома:

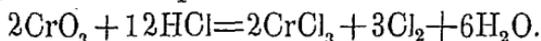


Смѣсь хромоваго ангидрида и крѣпкой сѣрной кислоты представляетъ въ высшей степени сильный окислитель, что ясно видно изъ приведенной формулы.

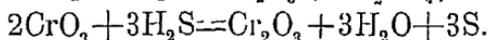
\*) *Bolley An.* 56,113.

\*\*) *Warrington Journ. f. pract. Chem.* 27,252.

При нагреваніи хромового ангидрида съ крѣпкой соляной кислотой выдѣляется хлоръ:



Возстановители переводятъ хромовый ангидридъ въ окись хрома:  $2\text{CrO}_3 + 3\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ;



**Испытаніе.** 2 гр. препарата растворяются въ 20 к. с. воды, къ прозрачному раствору прибавляютъ нѣсколько к. с. соляной кислоты и нѣсколько капель хлористаго барія—не должно быть помутненія и осадка (*сѣрная кислота*); прокаливаютъ 0,1 гр. препарата, сухой остатокъ извлекаютъ водой, фильтруютъ, фильтратъ (почти не окрашенный) испытывается обычными реактивами на калий.

**Употребленіе.** Хромовый ангидридъ примѣняется въ качествѣ окислителя, какъ въ органической, такъ и въ аналитической химіи. Обыкновенно употребляютъ смѣсь хромового ангидрида съ уксусной или сѣрной кислотой. Выработаны методы анализа (при помощи хромового ангидрида) для углерода, сѣры, фосфора (*Z. f. analyt. Chemie* 1888 г., стр. 463; *Chem.-Zeit.* 1887, I, стр. 98). Хромовый ангидридъ примѣняется также при микроскопическихъ изслѣдованіяхъ.

**Продажный хромовый ангидридъ.** Имѣется очень чистый препаратъ—*acidum chromicum purissimum*; остальные продажные препараты—*acidum chromicum purum* и *acidum chromicum technicum* содержатъ болѣе или менѣе значительныя количества сѣрной кислоты, сѣрнокислаго и двуххромовокислаго калия или натрія. Въ нѣкоторыхъ техническихъ препаратахъ содержаніе сѣрнокислаго калия доходитъ до 30%.

### 193. Хромпикъ (двуххромовокислый калий), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Мол. в. 294,68.

#### *Kalium bichromicum.*

**Приготовленіе.** Двуххромовокислый калий получается дѣйствіемъ азотной кислоты на  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :



Получающійся при этомъ красный растворъ процѣживается, выпаривается до 40°В. и подвергается кристаллизаціи. По охлажденіи изъ него выдѣляются большіе красные кристаллы, которые снова перекристаллизовываются.

**Свойства.** Двуххромовокислый калий кристаллизуется въ видѣ

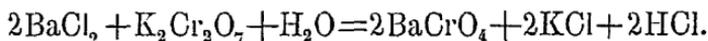
большинхъ призматическихъ красныхъ кристалловъ, растворяющихся въ водѣ и нерастворимыхъ въ спиртѣ и эфирѣ.

100 ч. воды растворяютъ  $K_2Cr_2O_7$ :

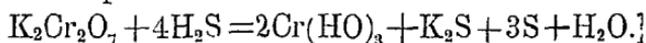
$t^\circ$	$\%K_2Cr_2O_7$	$t^\circ$	$\%K_2Cr_2O_7$	$t^\circ$	$\%K_2Cr_2O_7$
0	4,6	40	25,9	80	68,6
10	7,4	50	35,0	90	81,1
20	12,4	60	45,0	100	94,1
30	18,4	70	56,7		

Водные растворы имѣютъ красно-желтый цвѣтъ и показываютъ *кислую реакцію*. Растворъ и самая соль ядовиты и представляютъ собою сильное окисляющее средство. При дѣйствіи ѣдкаго кали или поташа на хромпикъ получается  $K_2CrO_4$  (см. приготовл. хромовокислаго калия).

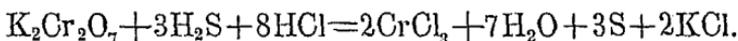
При нагреваніи съ крѣпкой  $H_2SO_4$  двухромовокислый калий выдѣляетъ кислородъ, превращаясь въ хромовые квасцы \*)  $K_2Cr_2(SO_4)_4$ . Изъ насыщенныхъ растворовъ концентрированная сѣрная кислота осаждаетъ хромовый ангидридъ ( $CrO_3$ ). Съ растворимыми солями барія  $K_2Cr_2O_7$  даетъ желтый осадокъ  $BaCrO_4$ :



Въ растворахъ свинцовыхъ солей онъ даетъ также *желтый осадокъ хромовосвинцовой соли* ( $PbCrO_4$ ). При смѣшиваніи растворовъ  $AgNO_3$  и  $K_2Cr_2O_7$  получается *темно-красный осадокъ хромовокислаго серебра* ( $Ag_2CrO_4$ ), растворяющійся въ азотной кислотѣ. При взаимодействіи растворовъ азотнокислой закиси ртути и двухромовокалиевой соли получается *кирпично-красный осадокъ*  $Hg_2CrO_4$ . Отъ дѣйствія  $H_2S$  двухромовокислый калий возстановляется, причемъ образуется гидратъ окиси хрома и выдѣляется сѣра.



Въ кислыхъ растворахъ окись хрома не осаждается, а образуется соль, соотвѣтствующая той кислотѣ, которая находится въ жидкости.



**Испытаніе.** Хромпикъ долженъ вполне растворяться въ теплой водѣ и давать совершенно прозрачную красную жидкость.

\*) На 3 ч.  $K_2Cr_2O_7$  берутъ 4 ч.  $H_2SO_4$ .

Водный растворъ, подкисленный азотной кислотой, не долженъ давать мути или осадка отъ прибавленія  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{BaCl}_2$  (*отсутствіе хлористаго и сѣрноокислаго калия*). Щавелево-аммиачная соль также не должна производить осадка (*отсутствіе извести*).

**Употребленіе.** Хромпикъ часто употребляется въ качествѣ окислителя и при элементарномъ анализѣ для опредѣленія С, Н, N и S. Служить также для приготовленія нормального раствора для опредѣленія желѣза, хрома и урана. Имъ пользуются для указанія свинца и для опредѣленія свинца, висмута и др. по газометрическому методу *Вагманн*'а.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  примѣняется въ микроскопической техникѣ, какъ *реактивъ на дубильныя вещества*. Употребляется водный растворъ для вымачиванія частей растений и изслѣдованія потомъ разрывовъ. Отъ дѣйствія двухромовокислаго калия дубильныя вещества принимаютъ *красно-бурую* окраску, образуя нерастворимый осадокъ, указывающій мѣстонахожденіе дубильныхъ веществъ въ клѣткахъ (тогда какъ при дѣйствіи желѣзныхъ солей чернильная окраска распространяется по всему разрыву).

**Продажный двухромовокислый калий.** Обыкновенные сорта нерѣдко содержатъ значительную примѣсь сѣрноокислыхъ солей ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  въ нихъ около 98—99%).

## 194. Царская водка.

**Приготовленіе.** Смѣшиваютъ 1 ч. азотной кислоты съ 3 ч. соляной.

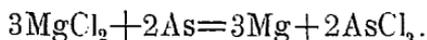
**Употребленіе.** Употребляется она въ лабораторіи главнымъ образомъ для растворенія платины и золота и для разложенія нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ металловъ, наприм. киновари, сѣрнаго колчедана и проч.

## 195. Цинкъ, Zn, Ат. в. 65,1.

### Zincum metallicum.

**Приготовленіе.** Продажный металлическій цинкъ, не содержащій мышьяка, расплавляется въ тиглѣ и выливается тонкой струей въ холодную воду. Если же цинкъ содержитъ мышьякъ, что легко узнается съ помощью аппарата *Марша*, то онъ совершенно не годится для анализа. Для очищенія цинка отъ мышьяка расплавляютъ 1 кг. продажнаго цинка въ гессенскомъ тиглѣ и вносятъ въ расплавленный металлъ 15 гр. хло-

ристаго магнія; образующіеся хлористый мышьякъ (и отчасти хлористый цинкъ) улетучиваются:



Расплавленная масса нѣсколько охлаждается и тонкой струей выливается въ воду.

Для очищенія продажной цинковой пыли отъ окиси обрабатываютъ ее сильно разведенной соляной кислотой, повторно промываютъ водой, спиртомъ, эфиромъ и затѣмъ быстро высушиваютъ. Химически-чистый цинкъ получается электролизомъ раствора сѣрноокислаго цинка, къ которому прибавленъ избытокъ амміака.

**Свойства.** Цинкъ представляетъ металлъ синевато-бѣлаго цвѣта съ удѣльнымъ вѣсомъ около 7 и температурой плавленія въ  $433^\circ$ ; при  $930^\circ$  цинкъ перегоняется. На воздухѣ, при обыкновенной температурѣ, онъ мало измѣняется; въ сильно влажномъ воздухѣ онъ покрывается только черезъ довольно продолжительное время тонкой пленкой окиси. Химически-чистый цинкъ нерастворимъ въ кислотахъ; ничтожныя количества примѣсей дѣлаютъ его растворимымъ, какъ въ кислотахъ, такъ и въ щелочахъ, причемъ выдѣляется водородъ. Прибавленіе къ сѣрной кислотѣ нѣсколькихъ капель мѣднаго купороса или хлорной платины въ значительной степени способствуетъ растворенію цинка. При обыкновенной температурѣ цинкъ не разлагаетъ воды, при  $100^\circ$  начинается уже медленное ея разложеніе. Цинковая пыль, представляя большую поверхность соприкосновенія, обладаетъ большей способностью разлагать кислоты и воду, вслѣдствіе чего она очень часто и употребляется въ лабораторной и заводской практикѣ въ качествѣ возстановителя.

**Испытаніе.** *Присутствіе мышьяка* въ цинкѣ узнается при помощи аппарата *Марша*, причемъ обыкновенно берется около 20 гр. цинка, сѣрную кислоту нужно разбавить тремя объемами воды. 10 гр. цинка растворяютъ въ 15 к. с. чистой концентрированной сѣрной кислоты, къ которой прибавляютъ 60 к. с. воды; цинкъ долженъ совершенно раствориться; къ раствору прибавляютъ 1—2 капли нормальнаго раствора хамелеона (1 к. с. = 0,0056 гр. Fe): должна появиться ясная окраска (*отсутствіе желѣза, свинца, меди и пр.*). Выдѣляющійся при раствореніи цинка въ кислотѣ водородъ не долженъ измѣнять бумажку, пропитанную растворомъ азотнокислаго серебра (*отсутствіе сурьы и фосфора*).

**Употребленіе.** Цинкъ служитъ въ лабораторіяхъ для полученія водорода, для возстановленія закиси желѣза изъ окиси и

для выдѣленія мѣди изъ растворовъ. Если, напримѣръ, къ мѣдному раствору, помѣщенному въ платиновую чашечку, прибавить кусочекъ цинка, то осаждается красный осадокъ металлической мѣди.

При помощи цинка выдѣляютъ металлическое серебро изъ нерастворимаго хлористаго серебра. Цинкъ, не содержащій мышьяка, примѣняется для открытія мышьяка по способу *Марша*.

**Продажный цинкъ.** *Zincum metallicum purissimum* обыкновенно содержитъ примѣсь *свинца*, *кадмія* и *жельза*. *Mylins* и *Fromt* \*) нашли, что въ 100000 ч. лучшаго продажнаго цинка содержатся примѣси:

<i>Жельза</i>	maximum—36 част.
»	minimum—1,4 »
<i>Кадмія</i>	maximum—111 част.
»	minimum— 5 »
<i>Свинца</i>	maximum—72 част.
»	minimum— 5 »

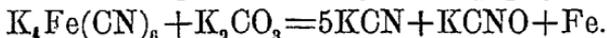
Цинкъ лучшихъ фабрикъ не содержитъ примѣси сѣры.

Цинкъ, поступающій въ продажу специально для испытанія мышьяка при помощи аппарата *Марша*, нерѣдко самъ содержитъ незначительныя количества мышьяка. Цинкъ, полученный электролитическимъ путемъ, содержитъ 99,99% *Zn*. Содержание цинка въ цинковой пыли очень различно; худшіе сорта содержать только 70% *Zn*.

## 196. Цианистый (синеродистый) калий, KCN, Мол. в. 65,01.

### *Kalium cyanatum.*

**Приготовление.** Синеродистый калий получается сплавленіемъ 8 ч. совершенно чистой, безводной желтой кровяной соли съ 3 ч. чистаго поташа. Плавленіе производится въ закрытомъ гессенскомъ или желѣзномъ тиглѣ при температурѣ краснаго каленія. Операция считается оконченной, когда вынутая проба представляетъ не желтую, а бѣлую массу. Расплавленная масса выливается въ плоскую чашку и, по охлажденіи, разбивается на небольшіе куски, которые сохраняются въ закрытыхъ стеклянкахъ. Реакція разложенія желтой кровяной соли поташомъ можетъ быть выражена слѣдующей формулой:

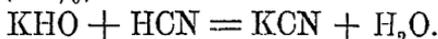


Жельзо въ видѣ порошка осаждается на днѣ тигля, а *сине-*

\*) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1895 г., стр. 1563.

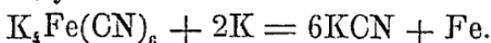
родноокислый калий (KCN) остается въ синеродистомъ калиѣ, какъ примѣсь. Тѣмъ не менѣе полученный вышеописаннымъ образомъ цианистый калий вполне пригоденъ для аналитическихъ цѣлей.

*Химически-чистый KCN* получается слѣдующимъ образомъ: 2 ч. измельченной кристаллической желтой кровяной соли, 1½ ч. купороснаго масла и 4 ч. воды нагрѣваютъ въ ретортѣ. Выдѣляющіеся при этомъ пары синильной кислоты проводятъ въ свѣжеприготовленный растворъ изъ 1 ч. ѣдкаго кали въ 3—4 ч. спирта (92%):

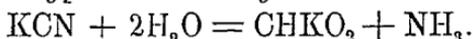


При этомъ получается кристаллическая масса, которая помѣщается на фильтру, промывается небольшимъ количествомъ спирта, высушивается и сохраняется въ хорошо закупоренныхъ стеклянкахъ.

Очень чистый цианистый калий получается сплавленіемъ безводной желтой кровяной соли съ металлическимъ калиемъ безъ доступа воздуха:



**Свойства.** Синеродистый калий представляется въ видѣ бѣлой массы (большею частью въ видѣ палочекъ), легко растворимой въ водѣ и нѣсколько меньше въ спиртѣ. *Водный растворъ его имѣетъ сильно-щелочную реакцію*, обладаетъ запахомъ горькихъ миндалей, *дѣйствуетъ чрезвычайно ядовито на организмъ* и со временемъ бурѣетъ, причѣмъ разлагается, поглощая элементъ воды, на *муравьинокалиевую соль и аммиакъ*:



На воздухѣ синеродистый калий расплывается, выдѣляетъ HCN и превращается въ углекалиевую соль. Въ расплавленномъ состояніи онъ поглощаетъ кислородъ, превращается въ синеродноокислый калий (KCNO); слѣдовательно, въ этомъ видѣ онъ можетъ играть роль сильнаго восстанавлиющаго средства. Отъ дѣйствія кислотъ онъ разлагается, выдѣляя HCN.

**Испытаніе.** Чистый синеродистый калий долженъ вполне растворяться въ водѣ. Если получается нерастворимый остатокъ, то это указываетъ на присутствіе желѣза. Растворъ KCN долженъ быть совершенно прозрачнымъ и, смѣшанный со свинцовымъ уксусомъ, онъ долженъ давать совершенно бѣлый осадокъ (*отсутствіе стирнистыхъ соединений*). Чистый KCN долженъ вполне растворяться въ спирту; нерастворимый остатокъ, разлагающійся съ шипѣніемъ въ кислотахъ, укажетъ на *присутствіе углекислаго калия*. Водный растворъ синеродистаго

калія, подкисленній соляної кислотою, не долженъ давать отъ хлорнаго желѣза ни *смысла* окрашиванія (*желтая кровавая соль*), ни *краснаго* окрашиванія (*роданистый калий*) и не измѣняться отъ хлористаго барія (*стронціаліевая соль*). Для опредѣленія *присутствія KCN* поступаютъ такъ: прокалываютъ опредѣленное количество KCN съ 2 ч.  $\text{KNO}_3$  и 10 ч.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  для разложенія ціана, растворяютъ въ водѣ, насыщаютъ  $\text{HNO}_3$  и прибавляютъ  $\text{AgNO}_3$  — не должно образоваться осадка  $\text{AgCl}$ .

**Количественное опредѣленіе KCN** въ препаратѣ производится по способу *Либиха* титрованіемъ серебрянымъ растворомъ. Опредѣленіе совершается такъ: отвѣшиваютъ 5 гр. испытуемаго препарата и растворяютъ ихъ до 500 к. с., берутъ пипеткой 25 к. с. раствора, разбавляютъ нѣсколько водой, прибавляютъ нѣсколько капель раствора ѣдкой щелочи и хлористаго натрія и затѣмъ титруютъ  $\frac{1}{10}$ -нормальнымъ растворомъ серебра до появленія исчезающей мути. Одинъ к. с.  $\frac{1}{10}$ -нормальнаго раствора серебра соотвѣтствуетъ 0,013002 KCN. Для количественнаго опредѣленія нужно непременно брать свѣжеприготовленный растворъ.

**Употребленіе.** При систематическомъ ходѣ анализа синеродистый калий служитъ главнымъ образомъ для отдѣленія кобальта отъ никкеля и для отдѣленія мѣди отъ кадмія. Въ сухомъ видѣ онъ представляетъ сильный возстановитель. Въ объемномъ анализѣ синеродистый калий служитъ для опредѣленія мѣди. Въ техникѣ синеродистый калий имѣетъ громадное примѣненіе главнымъ образомъ для гальваническаго золоченія и серебрения.

**Продажный ціанистый калий.** Имѣется спеціальныи очень хорошии препаратъ, содержащій нѣсколько болѣе 99% KCN. Для техническихъ цѣлей имѣется ціанистый калий различнаго достоинства; обыкновенно фабрика при продажѣ указываетъ на содержаніе KCN въ продаваемомъ препаратѣ. Продажный ціанистый калий очень часто содержитъ значительныя количества ціанистаго натрія. Это обстоятельство нужно имѣть въ виду, какъ при изслѣдованіи самого ціанистаго калия, такъ и при работахъ съ нимъ, потому что, при расчетѣ содержанія ціана на ціанистый калий, получаются, слишкомъ большія цифры, если въ немъ находится болѣе или менѣе значительное количество ціанистаго натрія. Одинъ продажный препаратъ ціанистаго калия далъ при опредѣленіи ціана и расчетѣ на ціанистый калий 105,87% KCN; на самомъ же дѣлѣ препаратъ этотъ содержалъ 83% KCN и 17% NaCN (*Stillmann: Chem. Centralblatt 1892, стр. 822*).

197. Щавелевая кислота,  $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ , Мол. в. 125,70.

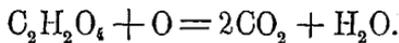
## Acidum oxalicum.

**Приготовление.** Абсолютно чистую щавелевую кислоту для объемнаго анализа можно лучше всего приготовить слѣдующимъ образомъ: берутъ около  $\frac{1}{2}$  килограмма продажной щавелевой кислоты и растворяютъ ее въ равномъ по вѣсу количествѣ кипящей соляной кислоты ( $10^\circ B.$ ); растворъ, при постоянномъ помѣшиваніи, охлаждають и тогда изъ него выпадаютъ очень мелкіе мучнистые кристаллики щавелевой кислоты; избытокъ соляной кислоты удаляется декантаціей, затѣмъ отфильтровываютъ при помощи стекляной ваты остальную соляную кислоту, а кристаллы щавелевой кислоты тутъ же на фильтрѣ промываются нѣсколько разъ небольшими количествами свѣжей соляной кислоты; полученные на фильтрѣ кристаллы подвергаются вторичной кристаллизаціи также изъ соляной кислоты, съ тою только разницею, что выпадающіе кристаллики щавелевой кислоты промываются уже не соляной кислотой, а небольшими количествами воды. Послѣ такой обработки щавелевая кислота подвергается повторной кристаллизаціи (3—4 раза) изъ кипящей воды (избѣгаютъ избытка воды); кристаллы затѣмъ высушиваются между листами пропускной бумаги. Изъ всѣхъ маточныхъ растворовъ и промывныхъ водъ можно, конечно, выпариваніемъ вновь получить растворенную въ нихъ щавелевую кислоту.

Нужно замѣтить, что приготовленная вышеупомянутымъ способомъ щавелевая кислота содержитъ большее количество воды, чѣмъ слѣдовало бы по формулѣ  $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ ; этотъ излишекъ воды удобнѣе всего удалить нагрѣваніемъ ея при  $60^\circ$  впродолженіи 5 или 6 часовъ.  $C_2H_2O_4$  слѣдуетъ сохранять въ хорошо закрытыхъ стеклянкахъ. Хорошо высушенная щавелевая кислота сохраняется долгое время безъ измѣненія. Растворъ щавелевой кислоты слѣдуетъ сохранять въ темныхъ стеклянкахъ.

**Свойства.** Выкристаллизованная изъ воды щавелевая кислота представляется въ видѣ безцвѣтныхъ моноклиноэдрическихъ, легко вывѣтривающихся на воздухъ призмъ, которыя при  $100^\circ$  распадаются въ бѣлый порошокъ, теряя кристаллизационную воду.  $C_2H_2O_4$  растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Она *ядовита*. Безводная кислота, при осторожномъ нагрѣваніи, возгоняется. При болѣе сильномъ нагрѣваніи она разлагается на угольную кислоту и муравьиную, а затѣмъ на угольную кислоту, окись углерода и воду. При нагрѣваніи ея съ крѣпкой сѣрной

кислотой она разлагается на окись углерода, угольную кислоту и воду. Полное окисление щавелевой кислоты въ угольный ангидритъ достигается нагрѣваніемъ ея очень продолжительное время съ азотной кислотой; быстрое разложение  $C_2H_4O_2$  получается при дѣйствіи на нее марганцовокалиевой соли въ кисломъ растворѣ—реакція, которая, какъ извѣстно, примѣняется въ объемномъ анализѣ и можетъ быть выражена слѣдующимъ равенствомъ:



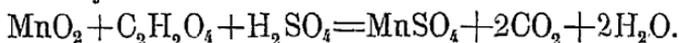
Щавелевая кислота открывається съ помощью слѣдующихъ реакцій:

1. *Хлористый барій* производитъ въ среднихъ растворахъ щавелевокислыхъ солей бѣлый осадокъ *щавелевокислаго барія* ( $C_2BaO_4 + H_2O$ ), мало растворимый въ водѣ и легко въ уксусной и щавелевой кислотахъ.

2. *Азотнокислое серебро* производитъ бѣлый осадокъ *щавелевокислаго серебра* ( $C_2Ag_2O_4$ ), легко растворимый въ амміакѣ и горячей концентрированной азотной кислотѣ.

3. *Растворъ гипса*, известковая вода и всѣ растворимыя известковыя соли даютъ даже въ самыхъ слабыхъ растворахъ щавелевой кислоты бѣлый осадокъ *щавелевокислаго кальція* ( $C_2CaO_4 + H_2O$ ), легко растворяющійся въ соляной и азотной кислотахъ, но нерастворяющійся въ водѣ и уксусной кислотѣ.

4. *Перекись марганца* въ видѣ порошка съ сухой щавелевой кислотой и ея солями, послѣ прибавленія небольшого количества воды и нѣсколькихъ капель крѣпкой сѣрной кислоты, выдѣляетъ угольную кислоту, причѣмъ смѣсь сильно шипитъ и вспучивается:



**Испытаніе.** Чистая щавелевая кислота должна совершенно улетучиваться при нагрѣваніи на платиновомъ листкѣ (*отсутствіе гипса, щавелевокислаго калия* и проч.). Растворъ ея долженъ быть совершенно прозрачнымъ.

Присутствіе *сѣрной кислоты* обнаруживается, если къ 5% водному раствору щавелевой кислоты прилить нѣсколько капель соляной кислоты и раствора хлористаго барія; необходимо, чтобы, даже послѣ продолжительнаго стоянія, жидкость не помутнѣла.

Присутствіе тяжелыхъ металловъ открывається дѣйствіемъ сѣрнистаго аммонія.

Для обнаруженія *амміака* предложены два способа:

1) 2 гр. щавелевой кислоты нагрѣваются въ пробиркѣ съ избыткомъ ѣдкаго натра, причѣмъ не должно быть слышно

запаха амміака и влажная куркумовая бумажка не должна побурѣть отъ выдѣляющихся паровъ.

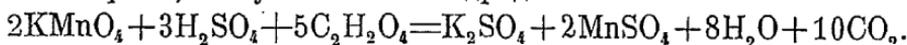
2) 2,5 гр. щавелевой кислоты растворяются въ 30 к. с. воды, затѣмъ приливаютъ избытокъ ѣдкого кали (слѣдуетъ примѣнять ѣдкое кали перекристаллизованное изъ спирта) и около 15 капель реактива *Несслера*: не должно быть *желтого* или *буровато-краснаго окрашиванія*.

**Количественное опредѣленіе содержанія щавелевой кислоты** въ препаратѣ производится титрованіемъ нормальнымъ растворомъ ѣдкой щелочи; 1 к. с. нормального раствора ѣдкой щелочи равняется  $0,06285 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Удобно также производить опредѣленіе при помощи хамелеона, для чего 1 гр. щавелевой кислоты растворяется въ 250 к. с. воды, изъ раствора берутъ 50 к. с. и приливаютъ къ нимъ 100 к. с. воды и 6—8 к. с. чистой концентрированной сѣрной кислоты, затѣмъ нагреваютъ до  $60^\circ$ . Къ подогрѣтому раствору приливаютъ (при частомъ взбалтываніи) изъ бюретки титрованный растворъ хамелеона, пока не появится слабая красноватая окраска; подъ стаканчикъ слѣдуетъ положить листъ бѣлой бумаги, чтобы окраска стала замѣтнѣе. Титръ хамелеона (5 гр. абсолютно чистаго хамелеона въ 1 литрѣ воды) устанавливается по щавелевой кислотѣ, приготовленной вышеописаннымъ нами способомъ.

Удѣльный вѣсъ раствора щавелевой кислоты (*Францъ*)<sup>1</sup>  
при  $15^\circ$ .

Уд. вѣсъ.	Проц. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Уд. вѣсъ.	Проц. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Уд. вѣсъ.	Проц. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
1.0032	1	1.0182	6	1.0271	10
1.0064	2	1.0204	7	1.0289	11
1.0096	3	1.0226	8	1.0309	12
1.0128	4	1.0248	9	1.0320	12,6
1.0160	5				

**Употребленіе.** Щавелевая кислота употребляется очень часто для устанавленія титра хамелеона. Принципъ основанъ на способности  $\text{KMnO}_4$  окислять щавелевую кислоту, въ присутствіи сѣрной, въ угольный ангидридъ:



Щавелевая кислота служитъ также для приготовленія щавелевокислаго аммонія. Въ качественномъ анализѣ примѣняется для указанія и опредѣленія кальція. Щавелевая кислота жадно

поглощаетъ воду и вслѣдствіе этого можетъ служить обезвоживающимъ средствомъ.

**Продажная щавелевая кислота.** Въ продажѣ существуютъ слѣдующіе сорта:

1) *Acidum oxalicum technicum*, которая обыкновенно содержитъ примѣси сѣрнокислыхъ соединений и солей калия; 2) *Acidum oxalicum purissimum* — очень чистый препаратъ, годный для лабораторной практики, обыкновенно содержитъ больше воды, чѣмъ слѣдуетъ по формулѣ  $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ ; перекристаллизовываніемъ продажнаго препарата получаютъ абсолютно чистую щавелевую кислоту, пригодную для объемнаго анализа; 3) *Acidum oxalicum sublimatum purissimum* — (безводный), недавно появившійся въ продажѣ очень чистый препаратъ, примѣнять его непосредственно для приготовленія титрованныхъ растворовъ не слѣдуетъ вслѣдствіе гигроскопичности щавелевой кислоты.

## 198. Щавелевокислый аммоній, $(NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$ , Мол. в. 141,76.

### *Ammonium oxalicum.*

**Приготовленіе.** 1 ч. химически-чистой щавелевой кислоты растворяется при нагрѣваніи въ 2 ч. дистиллированной воды. Растворъ процѣживается и насыщается нашатырнымъ спиртомъ до ясно-щелочной реакціи и ставится въ холодное мѣсто для выкристаллизованія. Полученные такимъ образомъ кристаллы высушиваются между пропускной бумагой и сохраняются въ закрытыхъ стеклянкахъ.

**Свойства.** Щавелевокислый аммоній кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ; растворимъ въ водѣ. *Водный растворъ имѣетъ нейтральную реакцію.*

**Испытаніе.** Чистая щавелевоамміачная соль должна вполнѣ растворяться въ водѣ. Водный растворъ не долженъ давать осадка отъ  $H_2S$  или  $(NH_4)_2S$ . При накаливаніи этой соли на платиновомъ листкѣ она должна улетучиваться безъ остатка. 2% растворъ соли, по подкисленіи соляной кислотой и прибавленіи раствора хлористаго барія, не долженъ давать реакціи на *сѣрную кислоту*.

**Употребленіе.** Въ лабораторіяхъ щавелевокислый аммоній служитъ преимущественно для опредѣленія кальція. Въ концентрированныхъ или подогрѣтыхъ растворахъ известковыхъ солей онъ производитъ *бѣлый порошкообразный осадокъ щавелевокислаго кальція* ( $CaC_2O_4 + H_2O$ ). Въ слабыхъ и холодныхъ

растворахъ осадокъ появляется только спустя нѣкоторое время. Щавелевокислый кальцій легко растворяется въ азотной и соляной кислотахъ, но почти совсѣмъ не растворяется въ уксусной и щавелевой кислотахъ.

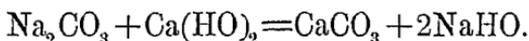
Щавелевокислый аммоній служитъ также для установленія титра хамелеона; для этой цѣли онъ долженъ быть 100%.

**Продажный щавелевокислый аммоній.** Существуетъ очень хорошій специальный препаратъ — *Ammonium oxalicum purissimum pro analysi*. — Большинство другихъ препаратовъ содержатъ сѣрную кислоту, калий и не вполне летучи. Въ нѣкоторыхъ препаратахъ было обнаружено присутствіе свободной щавелевой кислоты.

## 199. Ёдкій натръ, NaOH, Мол. в. 39,96.

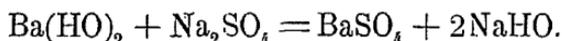
### *Natrium hydricum.*

**Приготовленіе.** 1. Ёдкій натръ получается разложеніемъ соды гашеной известью:



Обыкновенно на 1 ч. извести берутъ 4 ч. соды \*). Последняя растворяется въ 16 ч. воды и нагревается въ чугунномъ котлѣ до кипѣнія; известь гасится 4 ч. воды и вносится небольшими порціями въ содовый растворъ, причемъ продолжаютъ нагреваніе до тѣхъ поръ, пока вынутая профильтрованная и охлажденная проба не будетъ шипѣть отъ прибавки соляной кислоты или не будетъ давать мути въ известковой или баритовой водѣ. Если же шипѣніе или образованіе мути не прекратилось, то слѣдуетъ продолжать кипяченіе, а въ случаѣ надобности прибавить еще немного извести. Избытка этой послѣдней слѣдуетъ избѣгать, такъ какъ она легко переходитъ въ растворъ. Когда прибавлено будетъ требуемое количество извести, даютъ отстояться раствору въ накрытомъ сосудѣ, затѣмъ сливаютъ прозрачную жидкость съ образовавшагося осадка ( $\text{CaCO}_3$ ), упариваютъ ее въ чугунныхъ, желѣзныхъ или серебряныхъ чашкахъ (фарфоровые или стеклянные сосуды не годятся для этой цѣли) до уд. вѣса 1,330—1,334, что соответствуетъ содержанію 30—31 ч. NaHO въ 100 ч. щелочи.

2. Ёдкій натръ готовится также изъ барита и сѣрнокислаго натрія:



Химически-чистый ёдкій барій растворяется въ водѣ и къ раствору прибавляютъ чистаго сѣрнокислаго натрія до тѣхъ

\*) Крѣпкаго раствора соды нельзя брать, потому что въ немъ известь мало растворима и полного разложенія соды достичь невозможно.

порь, пока отфильтрованная проба жидкости, разбавленная водою и подкисленная соляною кислотою, не будет давать осадка отъ новой прибавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Послѣ этого жидкости даютъ отстояться, затѣмъ сливаютъ прозрачный растворъ и выпариваютъ его въ серебряной чашкѣ.

**Свойства.** Ёдкій натръ представляетъ безцвѣтную кристаллическую массу, которая на воздухѣ быстро поглощаетъ воду и угольный ангидридъ, причемъ превращается въ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . По этой-то причинѣ  $\text{NaHO}$  долженъ сохраняться въ стеклянныхъ банкахъ, снабженныхъ хорошо притертыми пробками. Ёдкій натръ плавится ниже краснокалильнаго жара и при высшей температурѣ улетучивается, какъ и ёдкое кали, но не такъ легко, какъ это послѣднее. Онъ легко растворяется въ водѣ и нѣсколько труднѣе въ спиртѣ и эфирѣ.

По *Osann*'у 100 ч. воды растворяютъ %  $\text{NaHO}$ :

°	% $\text{NaHO}$ .	°	% $\text{NaHO}$ .	°	% $\text{NaHO}$ .
18	60,53	55	100,00	80	127,02
32	72,91	70	116,75		

*Водные его растворы имютъ сильно-щелочную реакцію.* Изъ водныхъ растворовъ ёдкій натръ выдѣляется (при  $-8^\circ$ ) въ большихъ моноклиническихъ кристаллахъ  $2\text{NaHO} + 7\text{H}_2\text{O}$ . Ёдкій натръ дѣйствуетъ разрушительно на организмъ: *онъ ядовитъ*. При отравленіи имъ (или  $\text{KHO}$ ) употребляютъ какъ противоядіе слабый растворъ соляной кислоты.  $\text{NaHO}$  обмыливаетъ жиры. При растираніи между пальцами раствора ёдкаго натра остается ощущение мыла и пальцы становятся скользкими. Растворъ  $\text{NaHO}$  сохраняется въ стеклянкѣ съ притертой пробкой, смазанной параффиномъ. Безъ этой предосторожности можетъ случиться и такъ, что совсѣмъ нельзя будетъ вынуть пробку.

**Испытаніе.** Ёдкій натръ долженъ вполне растворяться въ водѣ; водный растворъ долженъ быть совершенно прозрачнымъ, не шипѣть отъ прибавленія кислотъ (*отсутствіе углекислаго натрія*), не мутиться отъ  $\text{H}_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (*отсутствіе металловъ*), не давать осадка отъ щавелевокислаго аммонія (*отсутствіе извести*). Растворъ  $\text{NaHO}$ , подкисленный азотной кислотою, не долженъ измѣняться отъ хлористаго барія и азотнокислаго серебра (*отсутствіе стрнокислыхъ и хлористыхъ соединений*). Испытаніе отдѣльныхъ сортовъ  $\text{NaHO}$ , употребляемыхъ въ лабораторіяхъ см. употребленіе.

Процентное содержаніе  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{NaHO}$  въ водныхъ раство-

рахъ ѣдкаго натра опредѣляютъ по удѣльному вѣсу съ помощью прилагаемой таблицы *Лунге*.

Растворъ ѣдкаго натра при 15° (*Лунге*).

Удѣл. вѣсъ.	<i>Бомѣ.</i>	<i>Град-</i> <i>дель.</i>	Прог. Na <sup>2</sup> O	Прог. NaOH	1 куб. м. содер- жить кгр.	
					Na <sup>2</sup> O	NaOH
1.007	1	1.4	0.47	0.61	4	6
1.014	2	2.8	0.93	1.20	9	12
1.022	3	4.4	1.55	2.00	16	21
1.029	4	5.8	2.10	2.71	22	28
1.036	5	7.2	2.60	3.35	27	35
1.045	6	9.0	3.10	4.00	32	42
1.052	7	10.4	3.60	4.64	38	49
1.060	8	12.0	4.10	5.29	43	56
1.067	9	13.4	4.55	5.87	49	63
1.075	10	15.0	5.08	6.55	55	70
1.083	11	16.6	5.67	7.31	61	79
1.091	12	18.2	6.20	8.00	68	87
1.100	13	20.0	6.73	8.68	74	95
1.108	14	21.6	7.30	9.42	81	104
1.116	15	23.2	7.80	10.06	87	112
1.125	16	25.0	8.50	10.97	96	123
1.134	17	26.8	9.18	11.84	104	134
1.142	18	28.4	9.80	12.64	112	144
1.152	19	30.4	10.50	13.55	121	156
1.162	20	32.4	11.14	14.37	129	167
1.171	21	34.2	11.73	15.13	137	177
1.180	22	36.0	12.33	15.91	146	188
1.190	23	38.0	13.00	16.77	155	200
1.200	24	40.0	13.70	17.67	164	212
1.210	25	42.0	14.40	18.58	174	225
1.220	26	44.0	15.18	19.58	185	239
1.231	27	46.2	15.96	20.59	196	253
1.241	28	48.2	16.76	21.42	208	266
1.252	29	50.4	17.55	22.64	220	283
1.263	30	52.6	18.35	23.67	232	299
1.274	31	54.8	19.23	24.81	245	316
1.285	32	57.0	20.00	25.80	257	332
1.297	33	59.4	20.80	26.83	270	348
1.308	34	61.6	21.55	27.80	282	364
1.320	35	64.0	22.35	28.83	295	381
1.332	36	66.4	23.20	29.93	309	399
1.345	37	69.0	24.20	31.22	326	420
1.357	38	71.4	25.17	32.47	342	441
1.370	39	74.0	26.12	33.69	359	462
1.383	40	76.6	27.10	34.96	375	483
1.397	41	79.4	28.10	36.25	392	506
1.410	42	82.0	29.05	37.47	410	528
1.424	43	84.8	30.08	38.80	428	553
1.438	44	87.6	31.00	39.99	446	575
1.453	45	90.6	32.10	41.41	466	602
1.468	46	93.6	33.20	42.83	487	629
1.483	47	96.6	34.40	44.38	510	658
1.498	48	99.6	35.70	46.15	535	691
1.514	49	102.8	36.90	47.60	559	721
1.530	50	106.0	38.00	49.02	581	750

**Употребленіе.** Ёдкій натръ имѣеть обширное примѣненіе въ химическихъ лабораторіяхъ. Онъ служитъ для насыщенія кислотъ, для установленія титра нормальныхъ кислотъ, для осажденія многихъ металлическихъ окисловъ изъ растворовъ солей. Нѣкоторые изъ нихъ растворимы въ избыткѣ щелочи, напр., глиноземъ, окись хрома, окись свинца; другіе не растворяются, напр. окись желѣза, окись висмута и т. д. Кроме того  $\text{NaHO}$  служитъ также для растворенія нѣкоторыхъ соединенийъ, напр. хромокислый свинецъ и т. д. Ёдкій натръ употребляется также для приготовленія *фелинговой жидкости*.

Въ лабораторіяхъ употребляютъ слѣдующіе сорта ёдкаго натра: 1) *Natrium hydricum e Natrio*—самый чистый препаратъ; 2) *Natrium hydricum purum* (или иначе *Natrium hydricum alcoh. depuratum*)—второй сортъ и 3) *Natrium hydricum depuratum*—третій сортъ.

### 1. Natrium hydricum e Natrio.

**Испытаніе.** 2 гр. препарата растворяются въ 10 к. с. воды, растворъ вливается въ смѣсь 8 к. с. соляной кислоты уд. в. 1,12 и 8 к. с. воды: не должны выдѣляться пузырьки угольной кислоты. Остальное испытаніе производится совершенно такъ-же, какъ описано при *Kalium hydricum purissimum* (см. стр. 323).

**Продажный препаратъ** очень хорошій, не содержитъ никакихъ примѣсей.

### 2. Natrium hydricum alcoh. depuratum.

**Испытаніе.** Растворъ препарата (10 гр. въ 100 к. с. воды) насыщается уксусной кислотой, затѣмъ прибавляютъ амміакъ: при этомъ должно выдѣлиться очень небольшое количество хлопьевъ (*глиноземъ*). Щавелевокислый и сѣрнистый аммоній не должны давать осадка (*известь, тяжелые металлы*). На присутствіе *хлористыхъ соединенийъ и кремневой кислоты* пробуютъ какъ указано при *Kalium hydricum alcoh. depuratum*. Опредѣленіе *азотной кислоты* см. *Kalium hydr. purissimum*. Опредѣленіе *угольной кислоты* см. *Natrium hydricum e Natrio*. *Сѣрную кислоту* открываютъ хлористымъ баріемъ.

**Продажный *Natrium hydricum alcoh. depuratum*** обыкновенно содержитъ отъ 89%  $\text{NaOH}$ . Нерѣдко попадаютъ въ продажъ сорта съ большимъ содержаніемъ хлора и сѣрной кислоты.

### 3. Natrium hydricum depuratum.

Испытаніе производится такъ-же, какъ при Natrium hydricum alcoh. depuratum.

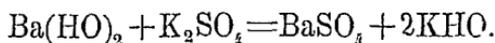
Продажный препаратъ содержитъ 1—2% хлористыхъ соединенийъ и слѣды мышьяка.

### 200. Ёдкое кали, КОН, Мол. в. 55,99.

#### Kalium hydricum.

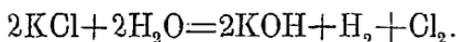
**Приготовление.** 1 ч. поташа растворяется въ 12 ч. воды. Растворъ помѣщается въ чугунный эмальпрованный котелокъ, снабженный крышкой, и нагревается до кипѣнія. Къ кипящей жидкости прибавляютъ небольшими порціями густой жижи гашеной извести, полученной изъ одной части СаО и 3 ч. воды. По внесеніи всей извести, жидкость кипятятъ еще нѣкоторое время, фильтруютъ небольшую пробу раствора и прибавляютъ къ ней немного соляной кислоты. Если происходитъ шипѣніе, то слѣдуетъ продолжать кипяченіе или, въ крайнемъ случаѣ, прибавить еще немного извести. Избытка этой послѣдней нужно избѣгать. Когда весь поташъ будетъ разложенъ, даютъ остыть щелочи въ накрытомъ котлѣ и затѣмъ сливаютъ прозрачную жидкость въ стеклянный баллонъ, гдѣ она нѣкоторое время отстаивается и затѣмъ выпаривается до-суха въ серебряныхъ, желѣзныхъ или чугунныхъ котелкахъ, нагревается до плавленія и расплавленная масса выливается въ формѣ палочекъ. Полученное такимъ образомъ ёдкое кали содержитъ большею частью примѣси SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и проч. Для очищенія его растворяютъ въ чистомъ спиртѣ, растворъ вливается въ стеклянный сосудъ, снабженный притертою пробкою, гдѣ онъ оставляется нѣкоторое время, пока вполне отстоится. Затѣмъ сливаютъ осторожно прозрачную жидкость и упариваютъ ее до-суха въ серебряной чашкѣ, прибавляя по временамъ немного дистиллированной воды для предотвращенія почернѣнія щелочи. Сухую массу расплавляютъ, быстро охлаждають, опуская серебряную чашку въ холодную воду, и сплавленное ёдкое кали разбиваютъ въ нагрѣтой ступкѣ на крупныя куски, которые сохраняются въ стеклянныхъ банкахъ, снабженныхъ притертыми пробками, смазанными парафиномъ. Растворъ КНО готовится обыкновенно передъ самымъ употребленіемъ.

Њдкое кали получается также дѣйствиємъ сѣрнокалиевой соли ( $K_2SO_4$ ) на баритъ ( $BaH_2O_2$ ):



На 16 ч. кристалловъ барита надо брать 9 ч. сѣрнокислаго калия. Подробности объ этомъ способѣ см. приготовленіе ъдкаго натра.

Въ большихъ количествахъ ъдкое кали готовится теперь электролитическимъ путемъ непосредственно изъ хлористаго калия:



**Свойства.** Њдкое кали представляетъ бѣлое твердое вещество, легко растворимое въ водѣ и алкогольѣ. *Водные растворы имѣютъ сильно-щелочную реакцію.* КНО плавится при очень высокой температурѣ; на воздухѣ оно поглощаетъ влагу и углекислоту, превращается въ углекалиевую соль и расплывается.

Крѣпость водныхъ растворовъ опредѣляется при помощи ареометра и прилагаемыхъ таблицъ.

Удѣльный вѣсъ водныхъ растворовъ КОН при 15°

% КОН	Уд. вѣсъ.	% КОН	Уд. вѣсъ.
1	1,01	40	1,40
5	1,05	45	1,46
10	1,09	50	1,52
15	1,14	55	1,60
20	1,19	60	1,67
25	1,24	65	1,73
30	1,29	70	1,79
35	1,34		

## Растворъ Ёдкого кали при 15° (Лунге).

Удѣл. вѣсь.	Боле.	Труддель.	100 вѣс. част. сод.		1 куб. м. сод. килгр.	
			К°О	КОН	К°О	КОН
1.007	1	1.4	0.7	0.9	7	9
1.014	2	2.8	1.4	1.7	14	17
1.022	3	4.4	2.2	2.6	22	26
1.029	4	5.8	2.9	3.5	30	36
1.037	5	7.4	3.8	4.5	39	46
1.045	6	9.0	4.7	5.6	49	58
1.052	7	10.4	5.4	6.4	57	67
1.060	8	12.0	6.2	7.4	66	78
1.067	9	13.4	6.9	8.2	74	88
1.075	10	15.0	7.7	9.2	83	99
1.083	11	16.6	8.5	10.1	92	109
1.091	12	18.2	9.2	10.9	100	119
1.100	13	20.0	10.1	12.0	111	132
1.108	14	21.6	10.8	12.9	119	143
1.116	15	23.2	11.6	13.8	129	153
1.125	16	25.0	12.4	14.8	140	167
1.134	17	26.8	13.2	15.7	150	178
1.142	18	28.4	13.9	16.5	159	188
1.152	19	30.4	14.8	17.6	170	203
1.162	20	32.4	15.6	18.6	181	216
1.171	21	34.2	16.4	19.5	192	228
1.180	22	36.0	17.2	20.5	203	242
1.190	23	38.0	18.0	21.4	214	255
1.200	24	40.0	18.8	22.4	226	269
1.210	25	42.0	19.6	23.3	237	282
1.220	26	44.0	20.3	24.2	248	295
1.231	27	46.2	21.1	25.1	260	309
1.241	28	48.2	21.9	26.1	272	324
1.252	29	50.4	22.7	27.0	284	338
1.263	30	52.6	23.5	28.0	297	353
1.274	31	54.8	24.2	28.9	308	368
1.285	32	57.0	25.0	29.8	321	385
1.297	33	59.4	25.8	30.7	335	398
1.308	34	61.6	26.7	31.8	349	416
1.320	35	64.0	27.5	32.7	363	432
1.332	36	66.4	28.3	33.7	377	449
1.345	37	69.0	29.3	34.9	394	469
1.357	38	71.4	30.2	35.9	410	487
1.370	39	74.0	31.0	36.9	425	506
1.383	40	76.6	31.8	37.8	440	522
1.397	41	79.4	32.7	38.9	457	543
1.410	42	82.0	33.6	39.9	472	563
1.424	43	84.8	34.4	40.9	490	582
1.438	44	87.6	35.4	42.1	509	605
1.453	45	90.6	36.5	43.4	530	631
1.468	46	93.6	37.5	44.6	549	655
1.483	47	96.6	38.5	45.8	571	679
1.498	48	99.6	39.6	47.1	593	706
1.514	49	102.8	40.6	48.3	615	731
1.530	50	106.0	41.5	49.4	635	756

**Испытаніе и употребленіе.** Ёдкое кали употребляется въ химическихъ лабораторіяхъ въ трехъ различныхъ сортахъ:

1) *Kalium hydricum purissimum* иначе называемый *Kalium hydricum* e *Kalio sulfurico et Baryta hydrica paratum*—самый чистый препаратъ.

2) *Kalium hydricum purum* также называемый *Kalium hydricum alcohol. depuratum*—второй сортъ.

3) *Kalium hydricum depuratum*—третій сортъ.

Мы рассмотримъ всѣ эти препараты.

### 1. *Kalium hydricum purissimum.*

**Испытаніе.** 5 гр. препарата растворяются въ 10 к. с. воды, растворъ долженъ быть прозрачнымъ и безцвѣтнымъ, его насыщаютъ уксусной кислотой и приливаютъ избытокъ амміака, затѣмъ жидкость разбавляется до 100 к. с. и нагрѣвается на водяной банѣ  $\frac{1}{2}$  часа (запахъ амміака долженъ быть по окончаніи нагрѣванія еле слышенъ), прибавляютъ еще одну, двѣ капли амміака и оставляютъ стоять при обыкновенной температурѣ. Даже спустя нѣсколько часовъ не должно быть хлопьевъ и осадка (*отсутствіе глинозема*).

Полученную только что описаннымъ образомъ слабо щелочную жидкость пробуютъ на *присутствіе калия и тяжелыхъ металловъ* щавелевокислымъ и сѣрнистымъ аммоніемъ.

5 гр. препарата растворяются въ слабой соляной кислотѣ, растворъ выпаривается до-суха, остатокъ высушивается впродолженіи  $\frac{1}{2}$  часа при  $100^{\circ}$  и затѣмъ растворяется въ 250 к. с. воды, нѣсколько подкисленной соляной кислотой; растворъ долженъ быть прозрачнымъ (*отсутствіе кремневой кислоты*).

3 гр. препарата растворяются въ 50 к. с. воды, растворъ насыщается соляной кислотой, нагрѣвается и испытывается хлористымъ баріемъ: не должно произойти помутнѣнія и осадка даже черезъ нѣсколько часовъ (*отсутствіе сѣрной кислоты*).

Растворъ препарата (1:20), подкисленный азотной кислотой, слабо опализируетъ по прибавленіи азотнокислаго серебра (*отсутствіе хлористыхъ соединений*).

*Примѣсь азотнокислыхъ солей* можно обнаружить слѣдующими двумя способами: а) 2 гр. препарата растворяются въ 10 к. с. воды, растворъ насыщается разведенной сѣрной кислотой и прибавляютъ 1 каплю индиговаго раствора и около 10 к. с. крѣпкой сѣрной кислоты; жидкость должна оставаться окрашенной; б) 50 гр. препарата растворяются въ 200 к. с. воды, къ раствору прибавляютъ около 5 гр. порошкообразнаго цинка (не содержащаго примѣси мышьяка) и *Ferrum hydroge-*

pio reductum (см.); затѣмъ смѣсь перегоняють изъ колбы емкостью въ 500 к. с.; въ приемникъ помѣщаютъ 10 к. с. разведенной сѣрной кислоты (1 ч. концентр. кислоты въ 100 ч. воды). Перегонку нужно вести такъ, чтобы въ  $\frac{3}{4}$  часа перешло около 15 к. с. дистиллята; жидкость въ приемникѣ прибавленіемъ завѣдомо чистаго кали доводится до слабо щелочной реакціи и къ ней прибавляютъ 2 к. с. *несслерова реактива*, причемъ жидкость должна опалезировать, но не долженъ образоваться темно-бурый осадокъ, который сдѣлалъ бы ее непрозрачной \*).

При нагреваніи 5 гр. препарата съ 25 гр. 90% спирта долженъ получаться прозрачный, безцвѣтный растворъ (*отсутствіе углекислыхъ и др. солей*). Растворъ препарата (5 гр. въ 50 к. с. воды), сильно подкисленный азотной кислотой, не долженъ давать осадка съ азотнокислымъ растворомъ молибденоваго аммонія, даже при стояніи въ тепломъ мѣстѣ въ продолженіи 2-хъ часовъ.

**Количественное опредѣленіе.** Ыдкія щелочи обыкновенно опредѣляются титрованіемъ нормальнымъ растворомъ кислоты. Одинъ к. с. нормальной кислоты соотвѣтствуетъ 0.05599 КОН.

Этотъ методъ, разумѣется, не пригоденъ при опредѣленіи содержанія КОН въ нечистыхъ препаратахъ, содержащихъ поташъ, соду и NaOH; въ этихъ случаяхъ опредѣляютъ общую щелочность и содержаніе ѣдкой щелочи. *Ыдкая щелочь* опредѣляется слѣдующимъ образомъ: къ раствору испытуемаго препарата приливаютъ хлористаго барія, который съ углекислыми щелочами даетъ углекислый барій ( $BaCO_3$ ) и хлористый калий, фильтруютъ и фильтратъ титруютъ обычнымъ способомъ. Содержаніе *углекислаго калия* можно при этомъ способомъ опредѣлить по разности обонхъ опредѣленій \*\*). Для количественнаго опредѣленія содержанія ѣдкаго натра въ ѣдкомъ кали насыщаютъ взвѣшенное количество препарата соляной кислотой, выпариваютъ, взвѣшиваютъ сухія хлористыя соединенія, опредѣляютъ обычнымъ путемъ хлорной платиной содержаніе калия; по разности суммы хлористыхъ соединеній и хлористаго калия (вычислить содержаніе послѣдняго очень легко изъ хлороплатината калия,  $K_2PtCl_6$ ), находятъ содержаніе хлористаго натрія; по хлористому натрію вычисляютъ количество ѣдкаго натра въ препаратѣ.

**Продажный** Kali hydricum e Kalio sulfuric. et Baryta hydric. parat. — довольно чистый препаратъ, но нерѣдко содержитъ примѣси глинозема, сѣрнокислыхъ и азотнокислыхъ солей. *По Мес-*

\*) Справ. *J. König und C. Krauch: Landwirtsch. Jahrbücher 1882, стр. 159* и *J. König: Chem. d. Nahrungsmittel II ч., 1883, стр. 669.*

\*\*) Mohr's Titrimethode 6-е изд., стр. 113 и 89.

*симперу* \*) онъ всегда содержитъ примѣсъ нитритовъ. Утвержденіе, что въ продажѣ существуетъ абсолютно чистый препаратъ, не содержащій воды—невѣрно \*\*).

## 2. Kalium hydricum alcohole depuratum.

**Испытаніе.** 10 гр. препарата даютъ съ 40 к. с. воды безцвѣтный, прозрачный растворъ; послѣдній разбавляется до 100 к. с. водой, насыщается уксусной кислотой и прибавляютъ къ нему небольшой избытокъ амміака: не должно выдѣлиться хлопьевъ (слабая муть допустима). При прибавленіи щавелевокислаго и сѣрнистаго аммонія, не должно произойти помутнѣнія.

2 гр. препарата растворяются въ 10 к. с. воды и растворъ этотъ вливается въ разбавленную соляную кислоту (8 к. с. кислоты, уд. вѣса 1,12 въ 8 к. с. воды): не должны выдѣляться пузырьки угольной кислоты.

Присутствіе другихъ примѣсей испытывается такъ же, какъ и въ предыдущемъ препаратѣ.

**Продажный.** Kalium hydricum alcoh. depuratum. Въ продажѣ попадаются различные сорта; худшіе сорта имѣютъ сѣрый цвѣтъ, содержатъ азотнокислыя соли, хлоръ, глиноземъ иногда въ очень большомъ количествѣ.

## 3. Kalium hydricum depuratum.

**Испытаніе.** 2 гр. растворяются въ 10 к. с. воды, растворъ насыщается сѣрною кислотой и прибавляютъ къ нему каплю индиговаго раствора и 10 к. с. крѣпкой сѣрною кислоты: не должно произойти обезцвѣчиванія въ теченіе нѣсколькихъ минутъ; остальное испытаніе какъ при прежнихъ сортахъ.

**Продажный** Kalium hydricum depuratum. Для сужденія о примѣсяхъ, встрѣчаемыхъ въ этомъ препаратѣ, приводимъ анализъ двухъ образцовъ:

I.	II.	
Ѣдкаго кали. . . . .	78,12%	86,67%
Углекислаго калия. . . .	3,70 »	8,34 »
Углекислаго натрія. . . .	0,35 »	0,49 »
Сѣрнокислаго калия. . . .	0,44 »	2,82 »
Хлористаго » . . . . .	1,08 »	1,08 »
Нераствор. веществъ. . .	0,02 »	0,02 »
Воды. . . . .	16,29 »	0,58 »

\*) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, стр. 26.

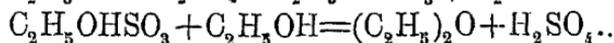
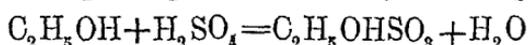
\*\*) Dittmar: Chem.-Zeit. 1891, стр. 1581.

КНО употребляется въ лабораторіяхъ почти при всѣхъ тѣхъ случаяхъ, при которыхъ употребляется  $\text{NaHO}$  (см. послѣдній). Кромѣ того ѣдкое кали употребляется также въ микроскопической техникѣ (въ водномъ растворѣ) для просвѣтленія разрывовъ и тонкихъ частей, какъ реактивъ на пробковое вещество (суберинъ), которое отъ него желтѣетъ; служитъ также для растворенія межклеточнаго вещества и разъединенія клетокъ. Дѣйствуетъ сильнѣе при нагреваніи; см. также Троммеровъ реактивъ и мѣдный купоросъ.

## 201. Эфиръ, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , Мол. в. 73,84.

### Aether sulfuricus.

**Приготовленіе.** Этиловый эфиръ (обыкновенно называемый *спиртнымъ эфиромъ*) получается въ громадныхъ количествахъ фабричнымъ путемъ при перегонкѣ этиловаго спирта ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) съ сѣрной кислотой. Къ смѣси, состоящей изъ 5 частей 90% спирта и 9 частей концентрированной сѣрной кислоты приливаютъ при  $140^\circ$  понемногу новыя количества спирта. Дистиллятъ промывается сначала щелочной водой, затѣмъ чистой водой, сушится хлористымъ кальціемъ и перегоняется. Реакціи образованія эфира выражаются слѣдующими равенствами:



При нѣкоторыхъ химическихъ изслѣдованіяхъ необходимъ такъ наз. *абсолютный эфиръ*, не содержащій воды и спирта. Готовится онъ слѣдующимъ образомъ: продажный эфиръ тщательно промывается повторнымъ взбалтываніемъ съ водой, сушится хлористымъ кальціемъ, держится надъ металлическимъ натріемъ около 12 часовъ (натрій лучше всего брать въ видѣ тонкихъ кружковъ или проволоки и первыя порціи его должно бросать въ эфиръ очень осторожно), послѣ чего перегоняется изъ водяной бани.

**Свойства.** Эфиръ представляетъ безцвѣтную, легко подвижную, чрезвычайно летучую (даже при обыкновенной температурѣ) жидкость нейтральной реакціи, съ темп. кипѣнія  $34,9^\circ$  и удѣльнымъ вѣсомъ 0,720; температура плавленія эфира —  $117,4^\circ$ . При испареніи эфиръ вызываетъ сильное охлажденіе, при продолжительномъ вдыханіи паровъ эфира происходитъ потеря сознанія. *Эфиръ легко воспламеняется и ось манипуляцій съ нимъ должно производить вдали отъ огня.* Въ водѣ эфиръ растворяется очень мало (1 об. эфира въ 12 об. воды) и наоборотъ,

эирь растворяетъ нѣкоторое количество воды (въ 100 об. эира при 12° около 2 об. воды); въ крѣпкой соляной кислотѣ эирь растворяется очень хорошо (1 об. 38,5% кислоты растворяетъ при 10° 1,67 об. эира). Со спиртомъ, глицериномъ и бензиномъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ.

**Испытаніе.** Эирь при испареніи на фильтровальной бумагѣ не долженъ оставлять никакого запаха (*примѣсь петролейнаго эира и свиужнаго масла*); при взбалтываніи 10 к. с. эира съ 3 к. с. воды, вода не должна пріобрѣтать кислой реакціи (*отсутствіе кислоты*). Для обнаруживанія въ эирѣ небольшихъ количествъ *перекиси водорода, озона и альдегида*, тщательно встряхиваютъ 10 к. с. эира съ 1 к. с. раствора іодистаго кали въ хорошо закрытой стклянкѣ; при стояніи этой стклянки въ разсѣянномъ свѣтѣ въ теченіе часа содержимое ея не должно окраситься. Для обнаруживанія примѣси *сѣрнистыхъ соединеній* въ эирѣ, взбалтываютъ небольшое количество его съ каплей ртути: ртуть не должна потерять своей блестящей поверхности и покрыться сѣрымъ порошкомъ; нужно, впрочемъ, замѣтить, что это явленіе имѣетъ мѣсто также въ томъ случаѣ, если въ эирѣ содержится перекись водорода. *Присутствіе воды* въ эирѣ легко узнать по появленію мути при прибавленіи къ эиру сѣрнистаго углерода; можно также пользоваться свойствомъ обезвоженнаго мѣднаго купороса принимать синюю окраску въ присутствіи воды. Небольшія количества спирта можно обнаружить очень чувствительной іодоформной реакціей: въ нѣсколько нагрѣтую испытываемую жидкость бросаютъ маленькій кусочекъ іода и прибавляютъ раствора ѣдкаго кали до обцвѣчиванія; въ случаѣ присутствія этилового спирта, образуется іодоформъ. Присутствіе воды и спирта обнаруживается также легко прибавленіемъ къ эиру уксуснокислаго розанилина (происходитъ окрашиваніе). *Абсолютный эирь не окрашивается этимъ реактивомъ.*

**Количественное опредѣленіе эира** сводится къ опредѣленію его точки кипѣнія и въ особенности уд. в. Эирь, содержащій болѣе или менѣе значительныя количества воды и спирта, показываетъ болѣе высокій удѣльный вѣсъ, такъ что послѣдній можетъ служить хорошей характеристикой качества эира. При опредѣленіи температуры кипѣнія, не слѣдуетъ нагрѣвать эирь на голомъ огнѣ, а непременно на водяной банѣ во избѣжаніе взрыва, который обыкновенно имѣетъ мѣсто къ концу перегонки, если эирь содержалъ даже незначительныя примѣси перекиси водорода и продуктовъ окисленія эира.

**Употребленіе.** Эирь отличный растворитель многихъ органи-

ческихъ соединеній и какъ таковой примѣняется при полученіи органическихъ препаратовъ въ технику и въ лабораторіяхъ; изъ него очень хорошо выкристаллизовываются многія вещества; имъ обыкновенно пользуются для экстрагирования жировъ. Нужно замѣтить, что и многія неорганическія вещества также хорошо растворяются въ эфирѣ (напр.: іодъ, бромъ, хлорное желѣзо, сулема, іодистая ртуть, хлористое олово и др.) и что съ нѣкоторыми (съ хлорнымъ оловомъ, бромомъ, бромистымъ аммоніемъ и др.) онъ образуетъ кристаллическія соединенія, въ которыхъ играетъ роль кристаллизационнаго ээира.

При храненія ээира, въ немъ образуются нѣкоторые продукты окисленія (виниловый алкоголь, перекись водорода и др.). Лучше всего сохранять ээиръ въ небольшихъ темныхъ стеклянкахъ въ холодномъ мѣстѣ.

**Продажный ээиръ** обыкновенно поступаетъ на рынокъ съ опредѣленнымъ (гарантированнымъ) уд. в. Можно принять, что ээиръ уд. в. 0,720 содержитъ 0,1% воды и 0,8% спирта. Анализъ ээира (Pharm. Centralhalle 1894, стр. 118) уд. в. 0,724 далъ слѣдующіе результаты: 95,9% абсолютнаго ээира, 3,72% абсолютнаго алкоголя, 0,38% воды (въ круглыхъ цифрахъ 96% ээира и 4% 90 градуснаго спирта). Для аналитическихъ цѣлей нужно употреблять только очень чистый ээиръ.

## ПРИЛОЖЕНІЮ.

### Приготовление растворовъ реактивовъ по ФРЕЗЕНИУСУ.

*Азотистокислый калий.* 1 ч. соли растворяется въ 2 ч. воды.

*Азотистокислый натрій.* 1 ч. соли растворяется въ 2 ч. воды.

*Азотная кислота.* Концентрированная уд. в. 1,4 и 1,2.

»           »           Слабая: 1 объемъ кислоты уд. в. 1,2 разбавляется 2-мя об. воды.

*Азотнокислая ртуть.* 1 ч. соли растворяется въ 20 ч. воды, растворъ нѣсколько подкисляется слабой азотной кислотой и къ нему прибавляютъ немного металлической ртути.

*Азотнокислое серебро.* 1 ч. соли растворяется въ 20 ч. воды.

*Азотнокислый барій.* 1 ч. соли растворяется въ 15 ч. воды.

*Азотнокислый кобальтъ.* 1 ч. соли растворяется въ 10 ч. воды.

*Амміакъ.* Амміакъ уд. в. 0,925 разбавляется однимъ объемомъ воды, причемъ получаютъ амміакъ уд. в. 0,96, содержащій около 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> NH<sub>3</sub>.

*Баритовая вода.* 1 ч. кристаллической окиси барія растворяютъ въ 20 ч. воды.

*Бромная вода.* Приготовляютъ насыщенный растворъ.

*Бруцинъ.* 1 ч. растворяется въ 800 ч. воды.

*Бѣлѣнная известь.* 1 ч. взбалтывается съ 9 ч. воды, жидкость фильтруютъ. Готовятъ непосредственно передъ употребленіемъ.

*Виннокислотная кислота.* 1 ч. кислоты растворяется въ 10 ч. воды.

*Гипсовая вода.* Готовятъ насыщенный растворъ.

*Глауберова соль.* 1 ч. соли растворяется въ 12 ч. воды.

*Горькая соль.* 1 ч. соли растворяется въ 10 ч. воды.

*Двойная соль хлористаго натрія и хлористаго палладія.* 1 ч. соли растворяется въ 12 ч. воды.

*Двуххлорокислый калий.* 1 ч. соли растворяется въ 10 ч. воды.

*Дифениламинъ.* 0,5 ч. соли растворяются въ 100 к. с. чистой сѣрной кислоты, разбавленные 20 к. с. воды.

*Железистосинеродистый калий.* 1 ч. соли растворяется въ 12 ч. воды.

*Железосинеродистый калий.* 1 ч. соли растворяется въ 12 ч. воды.

*Железный купоросъ.* 1 ч. соли растворяется въ 9 ч. воды.

*Известковая вода.* Готовяť насыщенный растворъ.

*Годистый калий.* 1 ч. соли растворяется въ 9 ч. воды.

*Кораллинъ.* 1 ч. растворяется въ 200 ч. спирта.

*Марганцовокислый калий.* Смотря по цѣли пользуются 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>,  
1<sup>1</sup>/<sub>10</sub><sup>0</sup>/<sub>0</sub> растворомъ.

*Мѣдный купоросъ.* 1 ч. соли растворяется въ 10 ч. воды.

*Нашатырь.* 1 ч. соли растворяется въ 8 ч. воды.

*Нитропруссидный натрій.* 1 ч. соли растворяется въ 50 ч. воды.

*Пикриновая кислота.* 1 ч. растворяется въ 100 ч. воды.

*Роданистый калий.* 1 ч. соли растворяется въ 19 ч. воды.

*Свинцовый сахаръ.* 1 ч. соли растворяется въ 10 ч. воды.

*Соляная кислота.* Концентрированная, уд. в. 1,2.

» » Разбавленная: 1 объемъ кислоты, уд. в. 1,2  
разбавляютъ 3 объемами воды.

*Сурмянокислый калий.* 1 ч. соли растворяется въ 200 ч. воды.

*Сѣрная кислота.* Концентрированная въ 66 Б.

» » Разбавленная: 1 объемъ кислоты разбавляется  
5 объемами воды.

*Сѣрнистокислый натрій.* 1 ч. соли растворяется въ 5 ч. воды.

*Сѣрноватистокислый натрій.* 1 ч. соли растворяется въ 30 ч.

воды.

*Сѣрнокислый калий.* 1 ч. соли растворяется въ 12 ч. воды.

*Сѣрнокислый магній.* 1 ч. соли растворяется въ 10 ч. воды.

*Сѣрнокислый стронцій.* Готовяť насыщенный растворъ.

*Сѣроводородная вода.* Готовяť насыщенный растворъ.

*Таннинъ.* 1 ч. растворяется въ 19 ч. воды.

*Углекислый аммоній.* 1 ч. соли растворяется въ смѣси изъ 3 ч.  
воды и 1 ч. амміака уд. в. 0,96.

*Углекислый барій.* 1 ч. соли растворяется въ смѣси изъ 4 ч. во-  
ды и 1 ч. амміака уд. в. 0,88.

*Углекислый натрій.* 1 ч. безводной соли растворяется въ 5 ч. воды.

*Уксусная кислота.* Концентрированная, т.-наз. ледяная уксус-  
ная кислота.

*Уксусная кислота.* Разбавленная, уд. в. 1,017.

*Уксуснокислый барій.* 1 ч. соли растворяется въ 19 ч. воды.

*Уксуснокислый натрій.* 1 ч. соли растворяется въ 4 ч. воды.

*Уксуснокислый свинецъ.* 1 ч. соли растворяется въ 9 ч. воды.

*Фенолфталинъ.* 1 ч. растворяется въ 100 ч. спирта.

*Фосфорнокислый натрій.* 1 ч. соли растворяется въ 9 ч. воды.

*Хлористое олово.* 1 ч. соли растворяется въ 9 ч. воды.

*Хлористый аммоній.* 1 ч. соли растворяется въ 9 ч. воды.

*Хлористый барій.* 1 ч. соли растворяется въ 19 ч. воды.

*Хлористый кальцій.* 1 ч. соли растворяется въ 9 ч. воды.

*Хлористый магній.* 1 ч. соли растворяется въ 9 ч. воды.

*Хлорная вода.* Готовятъ насыщенный растворъ.

*Хлорная платина.* 1 ч. соли растворяется въ 19 ч. воды.

*Хлорная ртуть.* 1 ч. соли растворяется въ 19 ч. воды.

*Хлорная мѣдь.* 1 ч. соли растворяется въ 19 ч. воды.

*Хромовокислый калий.* 1 ч. соли растворяется въ 19 ч. воды.

*Щавелевая кислота.* 1 ч. соли растворяется въ 9 ч. воды.

*Щавелевокислый аммоній.* 1 ч. соли растворяется въ 19 ч. воды

*Ѣдкій натръ.* 1 ч. соли растворяется въ 6 ч. воды.

*Ѣдкое кали.* 1 ч. растворяется въ 6 ч. воды; для поглощенія угольной кислоты 1 ч. сухого Ѣдкаго кали растворяютъ въ 3 или даже 2 ч. воды.

### Приготовление растворовъ реактивовъ по БЛОХМАНУ \*).

Концентраціи растворовъ, приготовленныхъ по *Фрезениусу*, совершенно произвольны и не находятся между собой въ какомъ-нибудь опредѣленномъ отношеніи; это обстоятельство служитъ причиною постоянного употребленія избытка реактива, такъ какъ нельзя судить о количествѣ раствора реактива, необходимомъ для полученія извѣстнаго химическаго дѣйствія. Предположимъ, что мы осаждаемъ сѣрнокислый барій изъ хлористаго барія сѣрной кислотой; пользуясь произвольными растворами хлористаго барія и сѣрной кислоты, мы совершенно не можемъ даже приблизительно судить о количествѣ сѣрной кислоты, потребной для осажденія всего барія и, если мы не хотимъ прилить избытка ея, то намъ приходится, приливши нѣкоторое количество сѣрной кислоты, подождать пока осядетъ образовавшійся сѣрнокислый барій, снова прилить сѣрной кислоты, посмотрѣть образуется ли еще осадокъ и, если образуется, то опять ждать и т. д. Во многихъ случаяхъ совершенно невозможно избѣжать употребленія большаго избытка реактива (напр., когда осадокъ образуется лишь спустя очень продолжительное время).

Въ послѣднее время многими химиками, между прочимъ *Блох-*

\*) Erste Anleitung zur qualitativen chem. Analyse; см. также J. König: Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe.

маномъ, было предложено пользоваться нормальными растворами, т. е. такими, которые содержатъ эквивалентъ граммовъ вещества въ литрѣ раствора; напр., нормальный растворъ соды представляетъ такой растворъ, въ литрѣ котораго содержится  $\left(\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2}\right) = 53$  гр. соды; нормальный растворъ соляной кислоты содержитъ въ литрѣ 36,5 гр. HCl и т. д. Употребленіе нормальныхъ растворовъ позволяетъ намъ при качественномъ анализѣ до известной степени судить и о количествѣ вещества и даетъ возможность вычислить теоретическое количество раствора реактива, необходимаго для полученія известнаго химическаго дѣйствія. При работѣ съ нормальными растворами совершенно избѣгается приливаніе избытка реактива.

*Блохманъ* предложилъ пользоваться 2-норм.,  $\frac{1}{1}$ -норм. и  $\frac{1}{2}$ -норм. растворами. 2-норм.: растворы кислотъ, щелочей, солей аммонія и натрія, за искл.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ;  $\frac{1}{2}$ -норм: растворы благородныхъ металловъ, включая  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\frac{1}{1}$ -норм: всѣ остальные реактивы.

Если вещество не способно растворяться въ водѣ въ эквивалентномъ количествѣ, то приходится пользоваться насыщеннымъ растворомъ.

*Растворы окислителей и восстановителей* готовятъ такъ, чтобы литръ раствора выдѣлялъ или поглощалъ эквивалентное количество кислорода, т. е. 8 гр. кислорода.

*Концентрированными кислотами* служатъ безводная сѣрная, разбавленная пополамъ безводная азотная и вполнѣ насыщенная соляная.

Приводимъ приготовленіе важнѣйшихъ реактивовъ.

*Азотистокислый калий.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 42,5 гр.  $\left(\frac{\text{KNO}_2}{2}\right)$  соли растворяются до одного литра.

*Азотистокислый натрій.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 34,5 гр.  $\left(\frac{\text{NaNO}_2}{2}\right)$  соли растворяется до одного литра.

*Азотная кислота.* 1) Концентрированная, уд. в. 1,305; одинъ литръ содержитъ 630 гр.  $\text{HNO}_3$  (приблиз. 10-норм.); 100 гр. кислоты содержатъ 48,26 гр.  $\text{HNO}_3$ ; 2)  $\frac{2}{1}$ -норм., уд. в. 1,070; одинъ литръ ( $2\text{HNO}_3$ ) содержитъ 126 гр.  $\text{HNO}_3$ ; 100 гр. кислоты содержатъ 11,8 гр.  $\text{HNO}_3$ .

*Азотнокислое серебро.*  $\frac{1}{2}$ -норм. 85 гр.  $\left(\frac{\text{AgNO}_3}{2}\right)$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. раствора содержатъ 8 гр.  $\text{AgNO}_3$ .

*Азотнокислый барий.*  $\frac{1}{2}$ -норм. 65,2 гр.  $\left(\frac{1}{2} \frac{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}{2}\right)$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. раствора содержат 6,2 гр.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

*Аммиак.*  $\frac{2}{1}$ -норм. уд. в. 0,985; одинъ литръ содержитъ 34 гр.  $\text{NH}_3$ ; 100 гр. содержатъ 3,5 гр.  $\text{NH}_3$ .

*Баритовая соль.* Насыщенный растворъ. приближ.  $\frac{2}{5}$ -норм.; 100 гр. раствора содержатъ 3,2 гр.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

*Бромная вода.* Насыщенный растворъ, приближ.  $\frac{2}{5}$ -норм.; 100 гр. раствора содержатъ 3,2 гр.  $\text{Br}$ .

*Виннокислотная кислота.*  $\frac{2}{1}$ -норм. 150 гр.  $\left(2 \frac{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6}{2}\right)$  кислоты растворяются до одного литра; 100 гр. раствора содержатъ 14,1 гр.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , уд. в. 1,066.

*Гипсовая вода.* Насыщенный растворъ, приближ.  $\frac{1}{33}$ -норм.

*Двухромовокислый калий.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 49,2 гр.  $\left(\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6}\right)$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. раствора содержатъ 4,7 гр.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

*Железистосинеродистый калий.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 105,5 гр.  $\left(\frac{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}}{4}\right)$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. раствора содержатъ 10 гр.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , уд. в. 1,060.

*Железосинеродистый калий.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 109,7 гр. соли растворяются до одного литра.

*Железный купоросъ.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 76 гр.  $\left(\frac{\text{FeSO}_4}{2}\right)$  безводной соли или 139 гр.  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  растворяется до одного литра.

*Известковая вода.* Насыщенный растворъ приближ.  $\frac{1}{22}$ -норм.

*Иодистый калий.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 166 гр. (KI) соли растворяются до одного литра; 100 гр. раствора содержатъ 14,8 гр. KI, уд. в. 1,12.

*Марганцовокислый калий.*  $\frac{1}{10}$ -норм. 3,16 гр. соли растворяются до одного литра.

*Медный купоросъ.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 124,8 гр.  $\left(\frac{\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}}{2}\right)$  водной соли или 79,75 гр. безводной  $\left(\frac{\text{CuSO}_4}{2}\right)$  растворяются до одного литра; 100 гр. раствора содержатъ 11,6 гр.  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , уд. в. 1,075.

*Роданистый калий.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 97 гр. (KCN) соли растворяются до одного литра.

*Соляная кислота.* 1) Концентрированная, уд. в. 1,16; одинъ

литр содержит 366 гр. HCl; 100 гр. кислоты содержат 31,52 гр. HCl, приблиз. 10-норм. 2)  $\frac{2}{1}$ -норм. уд. в. 1,034; один литр (2HCl) содержит 73 гр. HCl; 100 гр. содержат 7,1 гр. HCl.

*Серная кислота.* 1) Концентрированная, уд. в. 1,84; один литр содержит 1759 гр. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (приблиз. 20-норм.); 100 гр. содержат 95,6 гр. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2)  $\frac{2}{1}$ -норм., уд. в. 1,063; один литр  $\left(2\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}\right)$  содержит 98 гр. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 100 гр. содержат 9,2 гр. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

*Сернистокислый натрий.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 63 гр.  $\left(\frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{2}\right)$  безводной соли или 126 гр. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>+7H<sub>2</sub>O растворяются до одного литра.

*Сернистый аммоний.*  $\frac{2}{1}$ -норм., уд. в. 1,00; один литр  $\left(2\frac{(\text{NH}_4)_2\text{S}}{2}\right)$  содержит 68 гр. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S; 100 гр. содержат 6,8 гр. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.

*Серноватистокислый натрий.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 79 гр. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или 124 гр. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+7H<sub>2</sub>O растворяются до одного литра.

*Сернокислый аммоний.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 66 гр.  $\left(\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2}\right)$  соли растворяются до одного литра.

*Сернокислый магний.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 123 гр.  $\left(\frac{\text{MgSO}_4+7\text{H}_2\text{O}}{2}\right)$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 11,6 гр. MgSO<sub>4</sub>+7H<sub>2</sub>O.

*Сернокислый стронций.* Насыщенный раствор, около  $\frac{1}{500}$ -норм.

*Сероводородная вода.* Насыщенный раствор, около  $\frac{1}{4}$ -норм.; 100 гр. содержат 0,48 гр. H<sub>2</sub>S.

*Углекислый аммоний.*  $\frac{2}{1}$ -норм. 96 гр.  $\left(2\frac{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}{2}\right)$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 9,4 гр. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, уд. в. 1,025.

*Углекислый барий.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 98,5 гр.  $\left(\frac{\text{BaCO}_3}{2}\right)$  соли растворяются до одного литра.

*Углекислый натрий.*  $\frac{2}{1}$ -норм. 106 гр.  $\left(2\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2}\right)$  растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 9,6 гр. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, уд. в. 1,105.

*Уксусная кислота.*  $\frac{2}{1}$ -норм. 120 гр. (2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) безводной кислоты растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 11,8 гр. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, уд. в. 1,017.

*Уксуснокислый аммоний.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 77 гр.  $(\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  соли растворяется до одного литра.

*Уксуснокислый натрий.*  $\frac{2}{1}$ -норм. 272 гр.  $[2(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O})]$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 25,2 гр.  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , уд. в. 1,080.

*Уксуснокислый свинец.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 189,5 гр.  $\left(\frac{\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}}{2}\right)$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 16,9 гр.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , уд. в. 1,118.

*Фосфорнокислый натрий.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 119,2 гр.  $\left(\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}}{3}\right)$  водной соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 11,4 гр.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ .

*Хлористое олово.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 112,5 гр.  $\left(\frac{\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}}{2}\right)$  водной соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 10,5 гр.  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

*Хлористый аммоний.*  $\frac{2}{1}$ -норм. 107 гр.  $(2\text{NH}_4\text{Cl})$  растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 10,4 гр.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , уд. в. 1,032.

*Хлористый барий.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 122 гр.  $\left(\frac{\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}}{2}\right)$  водной соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 11,2 гр.  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , уд. в. 1,088.

*Хлористый кальций.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 109,5 гр.  $\left(\frac{\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}}{2}\right)$  водной соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 10,5 гр.  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , уд. в. 1,043.

*Хлористый магний.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 101,5 гр.  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  растворяются до одного литра.

*Хлорная платина.*  $\frac{1}{2}$ -норм. 102,3 гр.  $\left(\frac{1}{2} \frac{\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}}{2}\right)$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 9,5  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$ .

*Хлорная вода.* Насыщенный раствор, около  $\frac{1}{5}$ -норм.

*Хлорная ртуть.*  $\frac{1}{2}$ -норм. 67,8 гр.  $\left(\frac{1}{2} \frac{\text{HgCl}_2}{2}\right)$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 6,4 гр.  $\text{HgCl}_2$ .

*Хлорное железо.*  $\frac{1}{1}$ -норм. 54,2 гр.  $\left(\frac{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}{6}\right)$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержат 5,2 гр.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ .

*Хлорное золото.*  $\frac{1}{5}$ -норм. 13,1 гр. металлического химически-

чистаго золота превращаются въ хлорное золото (20,2 гр.), которое затѣмъ растворяется въ водѣ до одного литра.

*Хлорная лѣдъ.*  $\frac{1}{4}$ -норм. 67,25 гр.  $\left(\frac{\text{CuCl}_2}{2}\right)$  безводной соли или 85,25 гр.  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  растворяются до одного литра,

*Хромовокислый калий.*  $\frac{1}{4}$ -норм. 97,2 гр.  $\left(\frac{\text{K}_2\text{CrO}_4}{2}\right)$  соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержатъ 9 гр.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , уд. в. 1,075.

*Щавелевая кислота.*  $\frac{2}{4}$ -норм. 126 гр.  $\left(2\frac{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}}{2}\right)$  водной соли растворяются до одного литра; 100 гр. содержатъ 12,3 гр.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  или 8,57 гр.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .

*Ѣдкій натръ.*  $\frac{2}{4}$ -норм. 80 гр. (2NaOH) Ѣдкаго натра растворяются до одного литра; 100 гр. содержатъ 10,3 гр. NaOH, уд. в. 1,084.

*Ѣдкое кали.*  $\frac{2}{4}$ -норм. 112 гр. (2KOH) Ѣдкаго кали растворяются до одного литра; 100 гр. содержатъ 10,3 гр. KOH, уд. в. 1,085.

## Краткое изложеніе систематическаго хода химическаго анализа сухимъ путемъ.

### Предварительное испытаніе вещества.

А) Испытуемое вещество въ видѣ порошка или очень мелкихъ кусочковъ вводится въ стеклянную, запаивную въ нижнемъ концѣ, трубочку, которую нагреваютъ у запайнаго конца сначала слабо, а затѣмъ при помощи паяльной трубки все сильнѣе и сильнѣе до размягченія стекла. Въ ниже помѣщенной таблицѣ приводятся явленія, которыя при этомъ могутъ происходить и которыя характеризуютъ составъ испытуемаго вещества.

#### НАБЛЮДЕНІЕ.

#### ПРИСУТСТВІЕ.

1. Выдѣленіе воды, которая въ видѣ капель осаждается на холодныхъ стѣнкахъ трубки; капли изслѣдуются лакмусовой бумагой. . .

влажность, кристаллизационная вода, химически связанная вода.

красная лакмусовая бумага синѣетъ. . .

аммиакъ.

НАБЛЮДЕНІЕ.

ПРИСУТСТВІЕ.

синяя лакмусовая бумага краснѣеть. . .

свободныхъ летучія кислоты: хлористоводородная, азотная и др.

**II. Выдѣленіе газовъ и паровъ: а) выдѣляющіеся газы безцвѣтны и безъ запаха:**

Подносятъ къ трубочкѣ тлѣющуюся лучинку—она вспыхиваетъ—выдѣленіе кислорода

перекиси, азотнокислота, хлорноватокислота и др. соли.

Подносятъ къ трубочкѣ часовое стекло съ каплей известковой или баритовой воды—происходитъ помутнѣніе отъ выдѣляющей угольной кислоты. . . . .

углекислота и щавелевокислота соли.

Зажигаютъ выдѣляющіеся газы—они горятъ синимъ пламенемъ (окись углерода). . . . .

щавелевокислота соли.

Если вещество при этомъ обугливается. . .

муравьинокислота соли.

**б) Выдѣляющіеся газы безцвѣтны и обладаютъ характернымъ запахомъ:**

Запахъ горячей сѣры—сѣрнистый ангидридъ—смоченная водой синяя лакмусовая бумажка краснѣеть . . . . .

сѣрникокислота и др. соли.

Запахъ тухлыхъ яицъ—сѣроводородъ—бумажка, смоченная растворомъ уксуснокислаго свинца темнѣетъ . . . . .

сѣрноватистокислота соли и водосодержащія сѣрнистыя соединения.

Запахъ амміака—смоченная водой красная лакмусовая бумажка синѣетъ . . . . .

амміачныя соли и ихъ производныя, синеродистыя соли, нѣкоторыя азотистыя органическія соединения.

Запахъ горькаго миндаля --- ціанъ — выдѣляющійся газъ горитъ кармазиново-краснымъ цвѣтомъ . . . . .

синеродистыя соединения.

Выдѣляющійся газъ разѣдаетъ стекло трубочки—фторъ . . . . .

фтористыя соединения.

НАБЛЮДЕНІЕ.

ПРИСУТСТВІЕ.

с) Выдѣляющіеся газы съ характернымъ цвѣтомъ и запахомъ:

Буро-красный цвѣтъ, запахъ окисловъ азота . . . . .	азотнокислыя соли тяжелыхъ металловъ, азотистокислыя соли.
Фиолетовый цвѣтъ, запахъ іода *).	іодистые металлы, іодистокислыя соли.
Бурый цвѣтъ, запахъ брома *).	бромистые металлы.
Зеленовато-желтый цвѣтъ, запахъ хлора *).	нѣкоторые хлористые металлы.

**III. Образованіе налетовъ или возгоновъ:**

Возгонъ бѣлаго цвѣта, его переносятъ на платиновую пластинку, прибавляютъ каплю щелочи и слабо нагреваютъ — выдѣляется амміакъ . . . . .	амміачныя соли.
Возгонъ бѣлаго цвѣта, вещество предварительно не плавится (бѣлый цвѣтъ возгона появляется по охлажденіи) . . . . .	однoхлористая ртуть.
Возгонъ бѣлаго цвѣта, вещество предварительно плавится (бѣлый цвѣтъ возгона появляется по охлажденіи) . . . . .	двухлористая ртуть.
Возгонъ въ видѣ блестящихъ игольчатыхъ кристалловъ; вещество сначала расплавляется въ желтую жидкость. . . . .	сурьма.
Возгонъ аморфный бѣлаго цвѣта, вещество предварительно плавится . . . . .	теллуръ.
Возгонъ бѣлаго цвѣта, въ видѣ октаэдрическихъ кристалловъ; вещество предварительно не плавится. . . . .	мышьяковистый ангидридъ.
Возгонъ чернаго цвѣта, при нагреваніи возгона слышится чесночный запахъ . . . . .	металлическій мышьякъ и нѣкот. его соединенія.
Возгонъ изъ очень мелкихъ капель ртути.	ртуть.
Возгонъ въ горячемъ состояніи красно-бурый, по охлажденіи — желтый . . . . .	сѣра и многосѣрныя соединенія.
Возгонъ чернаго цвѣта, сначала фиолетовый парь . . . . .	іодъ.
Возгонъ въ горячемъ состояніи красно-бурый; по охлажденіи — красно-желтый . . . . .	сѣрнистыя соединенія мышьяка.

\*) Галогиды довольно трудно выдѣляются при нагреваніи; выдѣленіе идетъ гораздо легче, если испытуемое вещество предварительно смѣшиваютъ съ небольшимъ количествомъ кислаго сѣрнокислаго калия.

НАБЛЮДЕНІЕ.

ПРИСУТСТВІЕ.

Возгонъ чернаго цвѣта, при растираніи  
даетъ красный порошокъ . . . . . киноварь.

**IV. Перемѣна цвѣта вещества:**

Вещество обугливается . . . . . органическія соеди-  
ненія.

Бѣлый цвѣтъ вещества переходитъ въ жел-  
тый, по охлажденіи—снова бѣлый. . . . . цинкъ.

Красно-бурый цвѣтъ переходитъ въ черный,  
по охлажденіи—первоначальный цвѣтъ . . . . . желѣзо.

Желтый цвѣтъ переходитъ въ красно-бурый,  
по охлажденіи—первоначальный цвѣтъ . . . . . свинець.

Бѣлый цвѣтъ переходитъ въ буро-желтый;  
по охлажденіи—желтовато-бѣлый. . . . . олово.

Бѣлый цвѣтъ переходитъ въ красно-бурый;  
по охлажденіи—желтовато-бѣлый (вещество  
плавится). . . . . висмутъ.

Красный цвѣтъ переходитъ въ черный; по  
охлажденіи—красный (вещество летуче) . . . . . окись ртути.

Красный цвѣтъ переходитъ въ желтый; по  
охлажденіи—первоначальный цвѣтъ (веще-  
ство летуче) . . . . . іодистая ртуть.

В) Испытуемое вещество помѣщаютъ въ углубленіе, сдѣланное  
въ угль и накалываютъ окислительнымъ пламенемъ паяльной труб-  
ки; пламя по возможности должно только слегка касаться вещества  
и сравнительно мало накалывать сосѣднія мѣста угля.

Вещество плавится  
легко. . . . . щелочи, нѣкоторыя соли щелочныхъ земель,  
свинець, цинкъ, олово, сурьма, висмутъ,  
кадмій, теллуръ.

Вещество плавится  
очень трудно. . . . . мѣдь, серебро, золото.

Вещество не плавится. . . . . соли щелочей и щелочно-земельныхъ ме-  
талловъ, кремневая кислота, желѣзо, ко-  
бальтъ, никкель, молибденъ, вольфрамъ,  
платина, палладій, иридій, родій, осмій.

Вещество даетъ вспы-  
шку. . . . . соли азотной кислоты, кислородныя соеди-  
ненія хлора, брома, іода.

Вещество вспучива-  
ется. . . . . кристаллизаціонная вода, квасцы, борно-  
кислыя соли.

**Опредѣленіе основаній.**

Испытуемое вещество, въ томъ случаѣ, если оно имѣетъ харак-  
теръ металла, накаливается въ углубленіи, сдѣланномъ въ древес-  
номъ угль, возстановительнымъ пламенемъ; если вещество не обла-

даетъ металлическимъ характеромъ, то оно предварительно смѣшивается съ тройнымъ количествомъ соды и затѣмъ подвергается обработкѣ на углѣ.

НАБЛЮДЕНІЕ.

ПРИСУТСТВІЕ.

I. Вещество даетъ налетъ на углѣ:

Налетъ бѣлаго цвѣта помѣщается сравнительно далеко отъ накаливаемаго вещества, исчезаетъ при нагрѣваніи, распространяя сильный чесночный запахъ; при нагрѣваніи вещества въ запаянной трубкѣ съ равнымъ количествомъ соды получается мышьяковое зеркало . . . . . мышьякъ.

Налетъ въ горячемъ состояніи желтаго цвѣта, при охлажденіи—бѣлаго, легко сгоняется возстановительнымъ пламенемъ, принимаетъ зеленую окраску при накаливаніи съ каплей раствора азотнокислой закиси кобальта. . . . . цинкъ.

Налетъ красно-бурый, въ тонкихъ слояхъ оранжевый, вполне улетучивается при нагрѣваніи . . . . . кадмій.

Налетъ бѣлаго цвѣта съ буроватыми краями, улетучивается въ возстановительномъ пламени, оставляя зеленый цвѣтъ. . . . . теллуръ.

II. Вещество даетъ на углѣ налетъ и металлическій королекъ:

Налетъ синевато-бѣлаго цвѣта, сравнительно недалеко отъ испытываемаго вещества, легко летучъ; королекъ бѣлый, хрупкій; при нагрѣваніи легко окисляется, причемъ выдѣляется бѣлый дымъ (окси) . . . . . сурьма.

Налетъ въ горячемъ состояніи блѣдно-желтаго цвѣта, по охлажденіи—бѣлаго, при продолжающемся нагрѣваніи не улетучивается; королекъ бѣлаго цвѣта, ковкій и легко окисляется. . . . . олово.

Налетъ въ горячемъ состояніи лимонно-желтаго цвѣта, по охлажденіи—грязно-желтаго, сгоняется при нагрѣваніи, причемъ окрашиваетъ возстановительное пламя въ синій цвѣтъ; королекъ бѣлаго цвѣта, ковкій и легко окисляется . . . . . свинецъ.

Налетъ въ горячемъ состояніи оранжеваго цвѣта, по охлажденіи—лимонно-желтаго, легко сгоняется при нагрѣваніи; королекъ красновато-бѣлаго цвѣта, ковкій и легко окисляется. . . . . висмутъ.

НАБЛЮДЕНІЕ.

ПРИСУТСТВІЕ.

**III. Вещество даетъ металлическій королекъ безъ налета:**

Королекъ бѣлаго цвѣта, ковкій и блестящій.	серебро.
Королекъ желтаго цвѣта, ковкій, не окисляющійся. . . . .	золото.
Королекъ краснаго цвѣта, ковкій, окисляется. . . . .	мѣдь.

**IV. Вещество послѣ прокаливанія, будучи смочено каплей раствора азотнокислой закиси кобальта, даетъ при дальнѣйшемъ прокаливаніи окрашенный остатокъ:**

Остатокъ голубого цвѣта. . . . .	глиноземъ.
Остатокъ зеленаго цвѣта. . . . .	цинкъ, сурьма, титанъ.
Остатокъ мясо-краснаго цвѣта. . . . .	магnezія.
Остатокъ красно-бураго цвѣта. . . . .	окись барія.
Остатокъ сѣраго цвѣта . . . . .	окись кальція, стронція, берилія.

**V. Вещество при нагрѣваніи съ двойнымъ количествомъ селитры и соды на платиновой пластинкѣ оставляетъ массу:**

Желтаго цвѣта . . . . .	хромъ.
Зеленаго цвѣта . . . . .	марганецъ.

**VI. Вещество при нагрѣваніи съ шарикомъ буры (или фосфорной соли) даетъ цвѣтной перль:**

Перль синяго цвѣта . . . . .	кобальтъ.
Перль въ окислительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, фіолетоваго цвѣта . . . . .	} никкель.
Перль въ окислительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, красно-бураго цвѣта . . . . .	
Перль въ восстановительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, желтовато-сѣраго цвѣта . . . . .	
Перль въ восстановительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, почти безцвѣтный . . . . .	
Перль въ окислительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, краснаго цвѣта . . . . .	} хромъ.
Перль въ окислительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, зеленаго цвѣта . . . . .	
Перль въ восстановительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, зеленаго цвѣта. . . . .	
Перль въ восстановительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, смарагдово-зеленаго цвѣта. . . . .	

НАБЛЮДЕНІЕ.

ПРИСУТСТВІЕ.

Перль въ окислительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, темно-фіолетоваго цвѣта. . . . .	}	марганецъ.
Перль въ окислительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, красно-фіолетоваго цвѣта.		
Перль въ восстановительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, безцвѣтный . . . . .		
Перль въ восстановительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, слабо-розоваго цвѣта. . . . .	}	желѣзо.
Перль въ окислительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, краснаго цвѣта . . . . .		
Перль въ окислительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, безцвѣтный . . . . .		
Перль въ восстановительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, зеленаго цвѣта. . . . .	}	мѣдь.
Перль въ восстановительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, бутылочно - зеленаго цвѣта . . . . .		
Перль въ окислительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, зеленаго цвѣта . . . . .		
Перль въ окислительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, синевато-зеленаго цвѣта . . . . .	}	уранъ.
Перль въ восстановительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, безцвѣтный . . . . .		
Перль въ восстановительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, бураго цвѣта . . . . .		
Перль въ окислительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, краснаго цвѣта . . . . .	}	молибденъ.
Перль въ окислительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, безцвѣтный . . . . .		
Перль въ восстановительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, бураго цвѣта . . . . .		
Перль въ восстановительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, сѣро-бураго цвѣта . . . . .	}	церій.
Перль въ окислительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, краснаго цвѣта . . . . .		
Перль въ окислительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, безцвѣтный . . . . .		

НАБЛЮДЕНІЕ.

ПРИСУТСТВІЕ.

Перль въ возстановительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, безцвѣтный . . . . .	}	перій.
Перль въ возстановительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, безцвѣтный . . . . .		
Перль въ окислительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, желтаго цвѣта . . . . .	}	ванадій.
Перль въ окислительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, зеленовато-желтаго цвѣта . . . . .		
Перль въ возстановительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, бураго цвѣта . . . . .		
Перль въ возстановительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, смарагдово - зеленого цвѣта . . . . .		
Перль въ окислительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, желтаго цвѣта . . . . .	}	вольфрамъ.
Перль въ окислительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, безцвѣтный . . . . .		
Перль въ возстановительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, желтаго цвѣта . . . . .		
Перль въ возстановительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, желтовато-бураго цвѣта . . . . .		
Перль въ окислительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, желтаго цвѣта . . . . .		
Перль въ окислительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, безцвѣтный . . . . .	}	титанъ.
Перль въ возстановительномъ пламени, въ горячемъ состояніи, желтаго цвѣта . . . . .		
Перль въ возстановительномъ пламени, въ холодномъ состояніи, буроватаго цвѣта . . . . .		
<b>VII. Вещество окрашиваетъ безцвѣтный конусъ пламени:</b>		
Въ фіолетовый цвѣтъ; черезъ синее стекло—въ красно-фіолетовый . . . . .	}	калій.
Въ фіолетовый цвѣтъ; черезъ зеленое стекло—въ сине-зеленый . . . . .		
Въ желтый цвѣтъ; черезъ синее стекло—въ красно-фіолетовый . . . . .	}	калій вмѣстѣ съ натріемъ.
Въ желтый цвѣтъ; черезъ зеленое стекло—въ оранжево-желтый . . . . .		
Въ желтый цвѣтъ; черезъ синее стекло—неокрашено . . . . .		
Въ желтый цвѣтъ; черезъ зеленое стекло—въ оранжево-желтый . . . . .	}	натрій.
Въ кармино-красный цвѣтъ; черезъ синее стекло—въ фіолетово-красный . . . . .		
Въ кармино-красный цвѣтъ; черезъ зеленое стекло—неокрашено . . . . .	}	литій.

НАБЛЮДЕНИЕ.

ПРИСУТСТВИЕ.

Въ кармино-красный цвѣтъ; черезъ синее стекло—въ пурпурно-красный . . . . .	}	стронцій.
Въ кармино-красный цвѣтъ; черезъ зеленое стекло—въ слабо-желтый . . . . .		
Въ желто-красный цвѣтъ; черезъ синее стекло—въ зеленовато-сѣрый . . . . .	}	кальцій.
Въ желто-красный цвѣтъ; черезъ зеленое стекло—въ свѣтло-зеленый . . . . .		
Въ желто-зеленый цвѣтъ; черезъ синее стекло—въ синевато-зеленый . . . . .	}	барій.
Въ желто-зеленый цвѣтъ; черезъ зеленое стекло—въ зеленый . . . . .		
Въ зеленый цвѣтъ; послѣ смачиванія соляной кислотой—въ синій . . . . .		мѣдь.
Въ синій цвѣтъ послѣ смачиванія соляной кислотой . . . . .		мышьякъ, сурьма и свинець.

Опредѣленіе кислотъ.

I. При нагрѣваніи вещества съ кислымъ сѣрно-кислымъ калиемъ происходитъ выдѣленіе газовъ:

Красно-бурый газъ съ запахомъ азотистой кислоты; бумажка, смоченная растворомъ желѣзнаго купороса въ соприкосновеніи съ газомъ бурѣеть . . . . .	азотная и азотистая кислота.
Желтовато-зеленый газъ съ запахомъ хлора; при нагрѣваніи на углѣ вещество вспыхиваетъ . . . . .	хлорноватая кислота.
Фиолетовые пары, которые осаждаются на стѣнкахъ пробирки въ видѣ мелкихъ кристалловъ; бумажка, смоченная крахмальнымъ клейстеромъ, синѣеть . . . . .	іодъ.
Красно-бурый газъ съ характернымъ запахомъ . . . . .	бромъ.
Красно-бурый газъ; при нагрѣваніи на углѣ вещество вспыхиваетъ . . . . .	бромноватая кислота.
Безцвѣтный газъ съ запахомъ соляной кислоты; палочка, смоченная амміакомъ, при соприкосновеніи съ выдѣляющимся газомъ вызываетъ образованіе бѣлаго дыма (хлористаго аммонія) . . . . .	хлористоводородная кислота.

НАБЛЮДЕНІЕ.

ПРИСУТСТВІЕ.

Безцвѣтный газъ съ острымъ запахомъ, разбѣдающій стекло . . . . .	фтористоводородная кислота.
Безцвѣтный газъ съ запахомъ тухлыхъ яицъ . . . . .	сѣроводородъ.
Безцвѣтный газъ съ запахомъ горячей сѣры . . . . .	сѣрнистая кислота.
Безцвѣтный газъ съ запахомъ миндаля . . . . .	ціанистая и ціановая кислоты.
Безцвѣтный газъ съ запахомъ уксусной кислоты . . . . .	уксусная кислота.
Безцвѣтный газъ безъ запаха; капля известковой воды при соприкосновеніи съ газомъ, мутится . . . . .	угольная кислота.
Безцвѣтный газъ, горящій синимъ пламенемъ . . . . .	окись углерода.

**II. Вещество, смоченное сѣрной кислотой окрашиваетъ пламя въ:**

зеленый цвѣтъ . . . . .	борная кислота.
желто-зеленый цвѣтъ . . . . .	фосфорная кислота.

**III. Вещество сплавляется въ ушкѣ платиновой проволоки съ перломъ фосфорной соли:**

безцвѣтный перлъ со скелетомъ кремневой кислоты . . . . .	кремневая кислота.
---	--------------------

**Краткое изложеніе систематическаго хода качественного анализа мокрымъ путемъ.**

**Опредѣленіе металловъ.**

Испытуемый растворъ осаждаютъ соляной кислотой средней крепости; кислоту приливаютъ до окончанія образованія осадка (повѣрочный опытъ на полноту осажденія). Осадокъ отфильтровываютъ и промываютъ холодной водой, нѣсколько подкисленной соляной кислотой.

Исследование осадка от соляной кислоты.

Осадок может содержать: серебро в видѣ  $AgCl$ , соединения закиси ртути в видѣ  $HgCl$  и часть свинца в видѣ  $PbCl_2$ ; осадок повторно кипятить съ водой ( $PbCl_2$  растворимъ въ кипящей водѣ), фильтруютъ, фильтратъ нѣсколько сгущаютъ выпариваніемъ.

Въ фильтратъ пропускаютъ сѣроводородъ, образуется черный осадокъ *свинцата свинца*,



который легко растворяется при нагреваніи съ азотной кислотой. *Свинчатая кислота и растворимыя свинцовыя соли* осаждаютъ изъ крѣпкихъ растворовъ хлористаго свинца трудно растворимый свинцовый оксидъ,

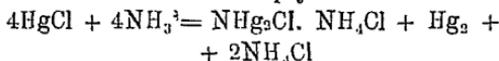


Присутствие спирта увеличиваетъ чувствительность реакціи. *Иодистый калий* осаждаютъ *иодистый свинецъ* (желтаго цвѣта),



растворимый въ уксусной кислотѣ при кипяченіи и выпадающій при охлажденіи въ видѣ характерныхъ зозотистыхъ бесцвѣтъ.

Осадокъ, содержащій  $AgCl$  и  $HgCl$ , обрабатываютъ на фильтрѣ амміакомъ, который растворитъ  $AgCl$ ; обработка должна продолжаться до тѣхъ поръ, пока амміачный фильтратъ не перестанетъ выдѣлять отъ прибавленія азотной кислоты хлористаго серебра. Почернѣніе осадка отъ амміака, образованіе бѣлаго осадка съ выдѣленіемъ металлической ртути:



указываетъ на присутствіе *закиси ртути*.

Въ осадкѣ всегда находится нѣкоторое количество серебра, такъ какъ выдѣляющаяся ртуть возстановляетъ хлористое серебро:  $Hg + AgCl = HgCl + Ag$ .

Къ амміачному фильтрату приливаютъ слабой азотной кислоты, выдѣляется —  $AgCl$  — аморфный, бѣлый осадокъ; на свѣту онъ принимаетъ фіолетовую окраску, при взбалтываніи дѣлается творожистымъ; нерастворимъ въ слабой азотной кислотѣ, легко растворимъ въ амміакѣ, изъ котораго вновь выдѣляется азотной кислотой. Крѣпкая соляная кислота нѣсколько растворитъ хлористое серебро (отъ прибавленія воды снова осаждается).

Если въ амміачномъ растворѣ не удалось обнаружить присутствія серебра, то его ищутъ въ черномъ осадкѣ отъ амміака; этотъ послѣдній обрабатывается крѣпкой азотной кислотой, къ азотнокислому раствору приливаютъ слабой соляной кислоты.

Фильтратъ отъ осадка хлористыхъ металловъ разбавляется водой и осаждается сѣроводородомъ (повѣрочный опытъ на полную осажденіа); въ осадкѣ находятся свинцатыя соединенія металловъ IV и V группъ, въ растворѣ — соли I, II и III группъ. Осадокъ промываютъ водой, къ которой прибавлено нѣсколько уксусной кислоты и амміака. Для отдѣленія металловъ V гр. отъ металловъ IV гр. онъ нѣсколько разъ обрабатывается, при слабомъ нагреваніи, свинцатымъ аммоніемъ — металлы V гр. переходятъ въ растворъ, въ осадкѣ остаются металлы IV гр. Осадокъ хорошо промывается водой, содержащей небольшое количество свинц. аммонія.

### Опредѣленіе металловъ V группы.

Къ фильтрату отъ свинцатаго аммонія, содержащему сульфосоли металловъ V гр., прибавляютъ понемногу слабой кислоты (обыкновенно соляной); кислота разрушаетъ сульфосоли съ выдѣленіемъ сѣроводорода и свинцатыхъ соединеній, напр.:  $2(NH_4)_2AsS_4 + 6HCl = 3H_2S + As_2S_5 + 6NH_4Cl$ .

Если осадокъ *бѣлаго цвѣта*, то онъ содержитъ одну только *сурь* (повѣрочный опытъ); если онъ окрашенъ *въ желтый или оранжево-желтый цвѣтъ*, то можетъ содержать *смесь сурьи и свинцатыхъ соединеній мышьяка, олова и сурьмы*; если же осадокъ *коричневаго (почти чернаго) цвѣта*, то онъ, кромѣ поиме-

пованныхъ металловъ, содержать *золото, платину, иридій, вольфрамъ, молибденъ* и другіе рѣдкіе металлы.

Дальнѣйшее изслѣдованіе можно вести двояко (А и В).

**А.**

Осадокъ нагревають съ концентрированнымъ растворомъ углекислаго аммонія, къ которому прибавлено нѣкоторое количество амміака, фильтруютъ.

Фильтратъ можетъ содержать *сѣрнистый мышьякъ*



къ фильтрату приливаютъ слабой соляной или сѣрной кислоты для выдѣленія сѣрнистаго мышьяка, прибавляютъ немного сѣроводородной воды и слабо нагревають. Желтый осадокъ отфильтровываютъ и при нагреваніи растворяютъ въ крѣпкой соляной кислотѣ, причемъ для окисленія бросаютъ въ колбу нѣсколько кусочковъ бертолетовой соли. Къ раствору приливаютъ амміака до ясно щелочной реакціи и сѣрно-кислымъ магниемъ осаждаютъ *мышьяковоамміачно-магнезіальную соль*—бѣлый, кристаллическій осадокъ, легко растворимый въ кислотахъ, состава



Обнаружить присутствіе мышьяка можно также слѣдующей характерной реакціей: растворяютъ сѣрнистый мышьякъ въ амміакѣ, растворъ выпариваютъ до-суха, къ сухому остатку прибавляютъ 6 частей смѣси высушенныхъ цинкастаго калия и соды и всю смѣсь подвергаютъ нагреванію въ пробиркѣ. Сначала нагреваніе производится осторожно, затѣмъ пробирку почти накалываютъ; пары мышьяка осаждаются въ видѣ характернаго зеркала на стѣнкахъ пробирки. Очень небольшія количества мышьяка обнаруживаются въ аппаратѣ *Марша*.

Осадокъ можетъ содержать *сѣрнистую сурьму и сѣристое олово*:



Осадокъ растворяютъ въ крѣпкой соляной кислотѣ, при кипяченіи; растворъ изслѣдуютъ: 1) на Sb: къ нѣсколькимъ каплямъ раствора на платиновой пластинкѣ прибавляютъ кусочекъ цинка, выдѣляется металлическая сурьма, которая моментально образуетъ на пластинкѣ черное пятно; если содержаніе сурьмы очень незначительно, то цвѣтъ пятна сѣрый. Пятна при нагреваніи съ азотной кислотой пропадаютъ. 2) на Sn: къ раствору въ стаканчикѣ прибавляютъ кусочекъ цинка; черезъ нѣсколько часовъ происходитъ полное осажденіе сурьмы и олова, ихъ отфильтровываютъ и, при кипяченіи, растворяютъ въ соляной кислотѣ. Сурьма не растворяется, въ растворѣ переходитъ только хлористое олово ( $SnCl_2$ ), которое легко обнаруживается слѣдующими характерными реакціями: при дѣйствіи раствора хлористаго олова на растворъ сурьмы ( $HgCl_2$ ) выдѣляется *бѣлый осадокъ каломели* ( $HgCl$ ), который при избыткѣ хлористаго олова принимаетъ сѣрую окраску отъ выдѣленія металлической ртути; къ раствору хлористаго олова приливаютъ ѣдкаго кали до растворенія первоначально образующагося осадка, а затѣмъ прибавляютъ нѣсколько капель азотнокислаго висмута—получается *черный осадокъ закиси висмута* ( $Bi_2O_3 + SnO + 2KOH = 2BiO + K_2SnO_3 + H_2O$ ); къ раствору хлорнаго желѣза прибавляютъ нѣсколько капель раствора желѣзосинеродистаго калия и хлористаго олова—появляется характерный *синій осадокъ турбуловоу сини* (хлористое олово возстановило хлорное желѣзо въ хлористое, а это послѣднее съ желѣзосинеродистымъ калиемъ даетъ извѣстный синій осадокъ).

**В.**

Осадок нагревается съ дымящейся соляной кислотой до прекращенія выдѣленія запаха сѣроводорода, осадокъ отфильтровываютъ.

Осадокъ содержитъ *сурьмистый мышьякъ*,



который растворяютъ въ дымящейся соляной кислотѣ при прибавленіи бертолетовой соли; дальнѣйшее изслѣдованіе см. таблицу А.

Въ растворѣ могутъ находиться *олово* и *сурьма*, которыя изслѣдуются по таблицѣ А.

**Опредѣленіе металловъ IV группы.**

Остатокъ отъ сѣрнистыхъ соединений, послѣ обработки ихъ сѣрнистымъ аммоніемъ, можетъ содержать *ртуть въ видѣ окиси* (соединенія закиси ртути были удалены соляной кислотой вмѣстѣ съ серебромъ и частью свинца), *висмутъ, кадмій, мѣдь, свинецъ, палладій, родій, осмій и рутеній*.

Хорошо промытый остатокъ кипятятъ съ крѣпкой азотной кислотой, въ ней растворяются всѣ сѣрнистыя соединения металловъ IV группы, за исключеніемъ сѣрнистой ртути ( $\text{HgS}$ ). Сѣрнистый свинецъ при дѣйствіи азотной кислоты частью окисляется и переходитъ въ нерастворимый въ азотной кислотѣ сѣрнокислый свинецъ ( $\text{PbSO}_4$ ); нѣкоторыя другія сѣрнистыя соединения, переходя въ растворъ, также окисляются, причемъ выдѣляется сѣра въ свободномъ видѣ. Осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ и испытываютъ на:

<p><b>С ѣ р у;</b> осадокъ при нагреваніи на крышкѣ тигля сгораетъ безъ остатка.</p>	<p><b>Сѣрнокислый свинецъ;</b> осадокъ растворяютъ при нагреваніи въ уксуснокисломъ или виннокисломъ аммоніи; въ растворѣ пропускаютъ сѣроводородъ, который осаждаетъ сѣрнистый свинецъ; растворъ можно также пробовать хромовокислымъ калиемъ—получается <i>желтый осадокъ хромовокислого свинца</i>, <math>\text{PbCrO}_4</math>, растворимый въ ѣдкомъ кали.</p>	<p><b>Сѣрнистую ртуть;</b> осадокъ, чернаго цвѣта, растворяютъ при нагреваніи въ царской водкѣ, избытокъ кислоты испаряютъ; въ фильтратѣ находится хлорная ртуть (<math>\text{HgCl}_2</math>). При дѣйствіи на фильтратъ хлористаго олова получается <i>бѣлый осадокъ хлористой ртути</i>, который при прибавленіи реактива чернѣетъ:</p> <p>1) <math>2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2\text{HgCl} + \text{SnCl}_4</math>; 2) <math>2\text{HgCl} + \text{SnCl}_2 = 2\text{Hg} + \text{SnCl}_4</math>.</p> <p>Блестящая мѣдная пластинка отъ дѣйствія капли раствора ртути покрывается бѣлымъ металлическимъ налетомъ.</p>
--	---	--

Азотнокислый растворъ металловъ IV группы упаривается для удаленія избытка азотной кислоты и осаждается разведенной сѣрной кислотой для полного удаленія свинца; осадокъ отъ сѣрной кислоты ( $PbSO_4$ ) испытывается, какъ указано выше.

Къ фильтрату прибавляютъ избытокъ амміака—осаждается *гидратъ окиси висмута*,  $Bi(OH)_3$ , его отфильтровываютъ и промываютъ; для повѣрочныхъ опытовъ его растворяютъ въ возможно меньшемъ количествѣ соляной кислоты и прибавляютъ избытокъ воды—растворъ мутится вслѣдствіе образованія нерастворимой въ водѣ хлорокиси висмута:  $BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$ .

Амміачный фильтратъ можетъ содержать:

### КАДМІЙ.

Если растворъ *прозрачный* (отсутствіе мѣди), то въ него пропускаютъ сѣроводородъ; въ случаѣ присутствія кадмія образуется характерный *осадокъ желтаго цвѣта*, легко растворимый въ кислотахъ. Если растворъ *синяго цвѣта* (присутствіе мѣди), то къ нему приливаютъ кислоты до слабо-кислой реакціи и раствора пѣнистаго калія до растворенія образующагося осадка. Изъ этого раствора сѣрнистый аммоній и сѣроводородъ осаждаютъ одинъ только *сѣрнистый кадмій*. Осадокъ отфильтровываютъ, къ фильтрату прибавляютъ сѣрной кислоты и кипятятъ. Въ фильтратѣ открываютъ мѣдь.

### МѢДЬ.

Синій цвѣтъ амміачнаго раствора указываетъ на присутствіе мѣди. Къ раствору приливаютъ соляной кислоты до слабо-кислой реакціи и пробуютъ растворомъ желтой соли,  $K_4Fe(CN)_6$ , который даетъ *красно-бурый осадокъ желѣзисто-синеродистой мѣди*. Въ очень разведенныхъ растворахъ появляется только красное окрашиваніе. Растворъ мѣди окрашиваетъ безцвѣтное пламя въ зеленый цвѣтъ. Окрашиваніе шарика буры въ синий цвѣтъ въ холодномъ состояніи характерно для солей мѣди.

## Опредѣленіе металловъ III группы.

Фильтратъ отъ сѣрнистыхъ соединений IV и V группъ содержитъ металлы I, II и III группъ; кипяченіемъ удаляютъ изъ него сѣроводородъ, усредняютъ амміакомъ, прибавляютъ нѣкоторое количество хлористаго аммонія и, нагрѣтый почти до кипѣнія растворъ, осаждаютъ сѣрнистымъ аммоніемъ; полное осажденіе имѣетъ мѣсто только черезъ 24 часа. Такъ какъ сѣрнистый аммоній восстанавливаетъ соединенія окиси желѣза, то необходимо, если желаютъ знать въ какомъ видѣ находилось желѣзо въ первоначальномъ растворѣ, пробовать его отдѣльно на соединенія окиси желѣза желтой солью и закиси красной солью. Осадокъ промываютъ водой (темный цвѣтъ фильтрата указываетъ на присутствіе никкеля) и затѣмъ обрабатываютъ на холоду разведенной соляной кислотой (1 об. кислоты на 10 об. воды); не растворяются сѣрнистые никкель и кобальтъ, ихъ отфильтровываютъ, промываютъ, растворяютъ въ небольшомъ коли-

чествѣ царской водки, растворъ раздѣляютъ на 2 части для открытія *кобальта* и *никкеля*.

### К О Б А Л Ъ Т Ъ.

Окрашиваніе шарика буры или фосфорной соли въ темно-синій цвѣтъ характерно для солей кобальта.

Растворъ усредняютъ ѣдкой щелочью, прибавляютъ избытокъ уксусной кислоты и насыщеннаго раствора азотистокислаго калия—осаждается трудно растворимый *желтый кристаллическій осадокъ двойной соли азотистокислой окиси кобальта съ азотистокислымъ калиемъ*,  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

### Н И К К Е Л Ъ.

Растворъ усредняютъ содой, прибавляютъ свѣже-приготовленнаго раствора ціанистаго калия до растворенія образовавшагося сначала осадка, нѣкоторое количество ѣдкаго калия и бромной воды до обезцвѣчиванія; смѣсь нагреваютъ—осаждается характерный *черный осадокъ окиси никкеля*. Подѣрочный опытъ состоитъ въ раствореніи осадка въ соляной кислотѣ и затѣмъ въ обыкновенныхъ реакціяхъ на никкель.

Фильтратъ отъ сѣрнистыхъ кобальта и никкеля кипятятъ нѣкоторое время для удаленія сѣроводорода, охлаждаютъ, приливаютъ бромной воды до тѣхъ поръ, пока жидкость не окрасится въ темно-коричневый цвѣтъ, прибавляютъ избытокъ соды, затѣмъ слабо нагреваютъ и фильтруютъ. Фильтратъ пробуютъ на *хромъ* и *уранъ*.

### Х Р О М Ъ.

Фильтратъ подкисляютъ соляной кислотой, удаляютъ бромъ кипяченіемъ, прибавляютъ спирта для возстановленія хромовой кислоты и осаждаютъ углекислымъ аммоніемъ—выпадаетъ *зеленый осадокъ гидрата окиси хрома* (проба съ шарикомъ буры).

### У Р А Н Ъ.

Фильтратъ подкисляютъ соляной кислотой, удаляютъ бромъ кипяченіемъ и прибавляютъ желтой соли—выпадаетъ *красно-коричневый осадокъ*.

Въ осадкѣ, кромѣ остальныхъ металловъ III группы, могутъ находиться металлы II группы, если въ первоначальномъ растворѣ находились фосфорная и щавелевая кислоты и фторъ.

Осадокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ и въ отдѣльныхъ порціяхъ пробуютъ на:

- 1) *фосфорную кислоту*—молибденовокислымъ аммоніемъ;
- 2) *щавелевую кислоту*—кипяченіемъ съ избыткомъ соды и послѣдующимъ прибавленіемъ къ подкисленному уксусной кислотой раствору хлористаго кальція (бѣлый осадокъ щавелевокислаго кальція);
- 3) *фторъ*—нагрѣваніемъ съ концентрированной сѣрной кислотой;
- 4) *железо*—роданистымъ калиемъ или желтой солью и
- 5) *глиноземъ*—къ раствору прибавляютъ избытокъ ѣдкой щелочи, нагреваютъ, фильтруютъ, фильтратъ подкисляютъ соляной кислотой и прибавляютъ небольшое количество углекислаго аммонія (*бѣлый осадокъ*).

Въ случаѣ отсутствія фосфорной и щавелевой кислотъ къ испы-

туемому раствору прибавляют амміака до щелочной реакціи, отфильтровывают осадок *гидрата окиси желѣза* ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ) и *алюминія* ( $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ), подкисляют фильтратъ уксусной кислотой и пробуютъ его на *цинкъ* и *марганецъ*.

Въ присутствіи фосфорной и щавелевой кислотъ къ фильтрату прибавляютъ хлорнаго желѣза до полученія интенсивно-желтой окраски, разбавляютъ водой, прибавляютъ углекислаго аммонія до полученія исчезающей мутн, кипятятъ нѣкоторое время и приливаютъ амміака до слабо-щелочной реакціи. Осадокъ отфильтровываютъ; въ фильтратъ, по подкисленіи уксусной кислотой, пропускаютъ сѣрководородъ—осаждается бѣлый осадокъ *сѣрнистаго цинка*; повѣрочный опытъ состоитъ въ раствореніи бѣлаго осадка въ азотной кислотѣ; къ раствору прибавляютъ нѣкоторое количество азотнокислаго кобальта, смачиваютъ этой смѣсью пропускную бумагу и сжигаютъ; зола окрашивается въ характерный зеленый цвѣтъ.

Къ фильтрату отъ сѣрнистаго цинка прибавляютъ амміака и сѣрнистаго аммонія—осаждается *сѣрнистый марганецъ* въ видѣ желтоватаго или мясо-краснаго осадка, легко растворимаго въ кислотахъ. Повѣрочная реакція состоитъ въ высушиваніи осадка и сплавленіи его съ 2 частями соды и нѣкотораго количества селитры—получается характерная синевато-зеленая масса.

Фильтратъ отъ сѣрнистаго марганца можетъ содержать металлы II группы.

### Опредѣленіе металловъ II группы.

Если испытуемый растворъ не содержалъ фосфорной и щавелевой кислотъ и фтора, то металлы II и I группъ находятся въ фильтратѣ отъ сѣрнистаго аммонія.

Кипяченіемъ съ соляной кислотой разрушаютъ сѣрнистый аммоній, отфильтровываютъ отъ выдѣлившейся сѣры, къ фильтрату прибавляютъ амміака, хлористаго аммонія и осаждаютъ при нагрѣваніи углекислымъ аммоніемъ; *въ осадкѣ барій, стронцій и кальцій, въ растворѣ магній и металлы I гр.*

Осадокъ промывается водой, растворяется въ разведенной уксусной кислотѣ, часть кислоты нейтрализуютъ амміакомъ и затѣмъ къ нагрѣтому раствору по каплямъ приливаютъ двуххромовокислаго калия — осаждается барій въ видѣ нерастворимаго желтаго осадка *хромовокислаго барія* ( $\text{BaCrO}_4$ ); фильтратъ, содержащій *стронцій* и *кальцій*, разбавляется водой и при нагрѣваніи осаждается сѣрной кислотой—выпадаетъ, иногда спустя нѣкоторое время, *сѣрнокислый стронцій*; въ фильтратѣ обнаруживается кальцій по прибавленіи къ усредненному амміакомъ раствору щавелевокислаго аммонія—выпадаетъ бѣлый кристаллическій осадокъ *щавелевокислаго кальція*, который растворяется въ минеральныхъ кислотахъ и нерастворимъ въ уксусной.

*Магній* открывается въ отдѣльной порціи фильтрата отъ углекислыхъ барія, стронція и кальція, прибавленіемъ хлористаго аммонія,

амміака и фосфорной соли ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ )—осаждается бѣлый мелкозернистый, кристаллическій осадокъ *фосфорнокислой амміачно-магнезіальной соли*,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ .

### Опредѣленіе металловъ I гр.

Фильтратъ отъ углекислыхъ барія, стронція и кальція выпаривается до-суха и нѣкоторое время прокаливается для удаленія амміачныхъ солей; сухой остатокъ растворяютъ въ водѣ слегка подкисленной соляной кислотой; если предварительное испытаніе показало присутствіе магнія, то къ полученному раствору прибавляютъ баритоваго молока, кипятятъ около  $\frac{1}{2}$  часа и отфильтровываютъ образовавшійся гидратъ окиси магнія. Изъ фильтрата удаляютъ барій амміакомъ и углекислымъ аммоніемъ (при нагрѣваніи); фильтруютъ, фильтратъ, по прибавленіи соляной кислоты, испаряется до-суха и прокаливается для удаленія амміачныхъ солей. Сухой остатокъ растворяется въ водѣ, растворъ можетъ содержать *калій, натрій (литій, рубидій и цезій)*, которые и открываются въ отдѣльныхъ порціяхъ раствора.

#### КАЛІЙ.

*Окрашиваніе пламени въ фіолетовый цвѣтъ* — характерный признакъ солей калия.

*Винная кислота* или кислый виннокислый калий осаждаютъ въ нейтральныхъ растворахъ бѣлый кристаллическій осадокъ кислаго виннокислаго калия, растворимаго въ щелочахъ и кислотахъ.

*Хлорная платина* осаждастъ соли калия въ видѣ желтаго кристаллическаго осадка *хлороплатината калия*; см. также реактивъ на калий.

#### НАТРІЙ.

*Окрашиваетъ пламя въ желтый цвѣтъ.*

*Пиросурьмянокислый калий* осаждастъ изъ нейтральныхъ или слабо щелочныхъ растворовъ солей натрія бѣлый кристаллическій порошокъ *пиросурьмянокислаго натрія* ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ).

Осадокъ появляется, спустя нѣкоторое время.

*Амміакъ* открывается въ отдѣльной порціи испытуемаго раствора. Къ раствору приливаютъ нѣсколько капель крѣпкаго ѣдкаго кали или натра и нагрѣваютъ; выдѣляющійся амміакъ окрашиваетъ поднесенную къ пробиркѣ смоченную водой красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ; бумажка, смоченная растворомъ азотистокислой закиси ртути, бурѣетъ въ парахъ амміака.

Небольшія количества амміака открываются несслеровымъ реактивомъ.

### Отношеніе кислотъ къ реактивамъ.

Для опредѣленія кислотъ обыкновенно можетъ служить прямо растворъ испытуемаго вещества. Въ отдѣльныхъ же случаяхъ присутствіе опредѣленныхъ металловъ можетъ затруднять или даже

сдѣлать невозможнымъ непосредственное опредѣленіе кислоты, т. напр. фосфорную кислоту невозможно опредѣлить магnezіальнымъ растворомъ въ присутствіи металловъ, осаждаемыхъ амміакомъ.

Въ этихъ случаяхъ нужно выдѣлить подобные металлы изъ испытуемаго раствора (сѣководородомъ, сѣрнистымъ аммоніемъ и т. д.). Такъ какъ обыкновенно опредѣленію кислотъ предшествуетъ опредѣленіе металловъ, то заранѣе уже можно судить, какія кислоты могутъ находиться въ растворѣ и, слѣдовательно, нужно искать только тѣ, которыя даютъ съ найденными металлами растворимыя въ данномъ растворителѣ соединенія.

## Измѣненіе раствора по прибавленіи:

### I. Соляной или азотной кислоты.

Въ присутствіи металловъ, осаждаемыхъ соляной кислотой—свинца, серебра, закиси ртути, закиси таллія—можетъ быть примѣнена только азотная кислота.

*Изъ воднаго раствора (въ большинствѣ случаевъ со щелочной реакціей) осаждаются:*

**Кремневая кислота** въ видѣ бѣлаго студенистаго осадка. Полное осажденіе происходитъ или при совершенномъ испареніи кислой жидкости, или при прибавленіи хлористаго или углекислаго аммонія.

**Борная кислота** въ видѣ бѣлаго осадка (*только изъ сильно концентрированныхъ растворовъ*); дальнѣйшее испытаніе заключается въ окрашиваніи куркумовой бумаги въ красный цвѣтъ въ присутствіи соляной кислоты или же въ окрашиваніи пламени въ характерный зеленый цвѣтъ. Реакція производится такъ: къ высушенному испытываемому веществу прибавляютъ 4 ч. кислаго сѣрнокислаго калия и 1 ч. плавленнаго шпата; смѣсь слегка смачивается водой и въ ушкѣ платиновой проволоки вносится въ наружное пламя горѣлки; можно также, смочивъ вещество глицериномъ и прокаливъ его, внести въ пламя горѣлки, которое должно окраситься въ зеленый цвѣтъ отъ борнокислыхъ эировъ глицерина.

**Іодъ** (*изъ іодистыхъ металловъ*) въ видѣ темно-сѣраго или чернаго осадка (*когда іода много*) въ томъ случаѣ, если испытываемый растворъ, кромѣ іодистыхъ металловъ, содержитъ соли іодноватой или азотистой кислоты. Къ раствору обыкновенно приливаютъ нѣсколько капель хлороформа или сѣрнистаго углерода для растворенія выдѣляемаго іода.

**Сѣра** въ видѣ желто-бѣлаго или бѣлаго порошка въ томъ случаѣ, если въ растворѣ находится сѣрнистыя щелочи или соли сѣрноватистой кислоты; въ первомъ случаѣ прибавленіе соляной кислоты вызываетъ выдѣленіе сѣроводорода, во второмъ—выдѣленіе сѣрнистаго газа.

**Сурьмяная кислота** въ видѣ бѣлаго осадка, растворимаго въ винной кислотѣ. Сѣроводородъ выдѣляетъ оранжево-красный осадокъ.

**Молибденовая кислота** въ видѣ бѣлаго осадка, растворимаго въ избыткѣ соляной кислоты. Прибавленіе раствора желѣзнаго купороса вызываетъ синее окрашиваніе.

**Вольфрамовая кислота** въ видѣ бѣлаго осадка, нерастворимаго въ избыткѣ соляной кислоты; при кипяченіи дѣлается желтымъ. При сплавленіи съ фосфорной солью въ восстановительномъ пламени даетъ синій перлъ, въ окислительномъ—безцвѣтный.

Кромѣ приведенныхъ кислотъ соляной кислотой осаждаются: титановая, ніобовая, танталовая и многія органическія кислоты: напр. бензойная, гиппуровая, салциловая, мочева, виннокаменная и виноградная.

## II. Хлористаго барія (въ присутствіи металловъ, осаждаемыхъ хлоромъ, хлористый барій замѣняютъ азотнокислымъ).

*Изъ подкисленнаго соляной или азотной кислотой растворомъ осаждаются:*

**Сѣрная кислота** въ видѣ бѣлаго, тяжелаго, нерастворимаго въ кислотахъ осадка; если растворъ содержитъ слишкомъ много соляной, то хлористый барій можетъ выдѣлиться въ видѣ мелкаго осадка, легко растворимаго въ водѣ.

**Селеновая кислота** въ видѣ бѣлаго осадка, нерастворимаго въ соляной кислотѣ; при кипяченіи съ соляной кислотой разлагается съ выдѣленіемъ хлора; сѣрнистая кислота выдѣляетъ изъ этой жидкости красный осадокъ (селена).

**Кремнефтористоводородная кислота** въ видѣ бѣлаго осадка. При нагрѣваніи испытуемаго вещества съ концентрированной сѣрной кислотой оно даетъ фтористый кремній и фтористоводородную кислоту; стеклянная палочка, смоченная водой покрывается кремневымъ ангидридомъ.

### III. Хлористаго калція.

ВЪ НЕЙТРАЛЬНОМЪ РАСТВОРѢ.	ВЪ НЕЙТРАЛЬНОМЪ ИЛИ УКСУСНОКИСЛОМЪ РАСТВОРѢ.
<p><b>Фосфорная кислота</b> въ видѣ бѣлаго осадка. Молибденовый аммоній въ растворахъ, содержащихъ соляную или азотную кислоту, даетъ желтый осадокъ.</p> <p><b>Борная кислота</b> въ видѣ бѣлаго осадка, выпадаетъ только изъ концентрированныхъ растворовъ; растворимъ въ хлористомъ аммоніи; дальнѣйшее изслѣдованіе см. борная кислота.</p> <p><b>Мышьяковая кислота</b> въ видѣ бѣлаго осадка, растворимаго въ хлористомъ аммоніи; растворъ этотъ даетъ, при пропусканіи сѣроводорода и подогрѣваніи, желтый осадокъ пятисѣрнистаго мышьяка (<math>As_2S_5</math>).</p> <p><b>Сѣрнистая кислота</b> въ видѣ бѣлаго осадка, выпадаетъ только изъ концентрированныхъ растворовъ. При нагрѣваніи съ хлорнымъ оловомъ растворъ выдѣляетъ сѣроводородъ, осаждающій сѣрнистое олово.</p> <p><b>Углекислота</b> въ видѣ бѣлаго осадка, растворимаго съ выдѣленіемъ газа въ кислотахъ; выдѣляющійся газъ даетъ муть въ известковой водѣ.</p> <p><b>Желѣзистосинеродистоводородная кислота</b> въ видѣ бѣловатаго осадка, выпадаетъ только изъ концентрированныхъ растворовъ; осадокъ трудно растворимъ въ уксусной кислотѣ.</p> <p><b>Виннокаменная кислота</b> въ видѣ бѣлаго осадка, растворимаго въ свободной виннокаменной кислотѣ, хлористомъ аммоніи, ѣдкомъ натрѣ и кали.</p> <p><b>Лимонная кислота</b>; свободная кислота не осаждается хлористымъ калціемъ; выпадаетъ въ видѣ бѣлаго осадка при кипяченіи съ большимъ избыткомъ известковой воды. При охлажденіи осадокъ растворяется. Соли лимонной кислоты прямо даютъ съ хлористымъ калціемъ бѣлый осадокъ лимоннокислаго калція, нерастворимый въ ѣдкомъ кали и натрѣ, но растворимый въ хлористомъ аммоніи.</p> <p><b>Яблочная кислота</b> въ видѣ бѣлаго осадка, образующагося только при прибавленіи 1—2 объемовъ спирта; отъ продолжительнаго нагрѣванія онъ принимаетъ видъ смолистыхъ комковъ.</p>	<p><b>Сѣрная кислота</b> въ видѣ бѣлаго осадка; осаженіе происходитъ только въ концентрированныхъ растворахъ; прибавленіе спирта способствуетъ полнотѣ осаженія.</p> <p><b>Фтористоводородная кислота</b> въ видѣ бѣлаго студенистаго осадка. Отфильтрованный осадокъ или первоначальный растворъ выдѣляетъ при нагрѣваніи съ крѣпкой сѣрной кислотой пары фтористаго водорода, разъѣдающіе стекло.</p> <p><b>Щавелевая кислота</b> въ видѣ бѣлаго осадка; щавелевокислыя соли, будучи нагрѣты съ крѣпкой сѣрной кислотой даютъ, не выдѣляя угля, смѣсь углекислоты и окиси углерода, горящей синнимъ пламенемъ.</p>

### IV. Азотнокислаго серебра.

А) Изъ нейтральныхъ растворовъ осаждаются:

**Фосфорная кислота** въ видѣ желтаго осадка, растворимаго въ амміакѣ. Растворъ, содержащій свободную соляную или азотную кислоту, даетъ съ молибденовокислымъ аммоніемъ желтый осадокъ, растворимый въ амміакѣ. Магнезiальная смѣсь даетъ бѣлый кристаллическій осадокъ.

**Борная кислота** въ видѣ бѣлаго осадка, растворимаго въ уксуной кислотѣ; болѣе подробное изслѣдованіе см. борная кислота.

**Хромовая кислота** въ видѣ красно-коричневаго осадка. При сплавленіи съ бурой, какъ въ окислительномъ, такъ и въ восстановительномъ пламени, получается смарагдово-зеленый перлъ. Сѣроводородъ выдѣляетъ изъ кислаго, окрашеннаго въ красный цвѣтъ раствора, сѣру; жидкость, послѣ фильтрованія, окрашена въ зеленый цвѣтъ.

**Мышьяковистая кислота** въ видѣ желтаго осадка. Кислый растворъ даетъ при пропусканіи сѣроводорода желтый осадокъ трехсѣрнистаго мышьяка ( $As_2S_3$ ), растворимый въ сѣрнистыхъ щелочахъ.

**Мышьяковая кислота** въ видѣ красно-коричневаго осадка. Кислый растворъ даетъ желтый осадокъ пятисѣрнистаго мышьяка ( $As_2S_5$ ) только при продолжительномъ пропусканіи сѣроводорода и нагрѣваніи.

**Сѣрнистая кислота** въ видѣ бѣлаго осадка, чернѣющаго при кипяченіи.

**Сѣрноватистая кислота** въ видѣ бѣлаго осадка, который понемногу желтѣетъ, бурѣетъ и, наконецъ, становится чернымъ. Первоначальный растворъ при дѣйствіи соляной кислоты разлагается съ выдѣленіемъ сѣры и сѣрнистой кислоты. При нагрѣваніи съ хромовой кислотой образуется бурый осадокъ или темно-бурое окрашиваніе.

**Углекислота** въ видѣ бѣлаго осадка, растворимаго въ азотной кислотѣ съ шипѣніемъ.

*Слѣдующія органическія кислоты осаждаются азотнокислымъ серебромъ: муравьиная, уксуная, пропионовая, щавелевая, виннокаменная, салициловая и др.*

В) *Изъ кислыхъ растворовъ осаждаются:*

**Хлористоводородная кислота** въ видѣ бѣлаго, творожистаго осадка, растворимаго въ амміакѣ и сѣрноватистокисломъ натріѣ. Прибавленіе азотной кислоты къ раствору хлористаго серебра въ амміакѣ вновь осаждастъ хлористое серебро. Для опредѣленія соляной кислоты, въ томъ случаѣ, когда въ испытуемомъ веществѣ можетъ вмѣстѣ съ ней находиться бромистоводородная и іодистоводородная кислоты, смѣшиваютъ испытуемое вещество (въ твердомъ видѣ) съ небольшимъ количествомъ двуххромовокислаго калия, обливаютъ смѣсь крѣпкой сѣрной кислотой и перегоняютъ изъ маленькой реторты или колбы съ газоотводной трубкой, которую погружаютъ въ разведенный растворъ ѣдкаго натра. Растворъ ѣдкаго натра въ случаѣ, если въ испытуемомъ веществѣ находился хлоръ, желтѣетъ.

**Бромистоводородная кислота** въ видѣ блѣдно-желтаго осадка, трудно растворимаго въ разведенномъ амміакѣ. При дѣйствіи хлорной воды на испытуемый растворъ выдѣляется бромъ въ свободномъ состояніи; прибавленіе хлороформа или сѣроуглерода дѣлаетъ реакцію болѣе чувствительной. Для открытія бромистоводородной кислоты въ присутствіи іодистоводородной къ испытуемому, сильно разведенному раствору, приливаютъ, при взбалтываніи, нѣкоторое количество хлороформа и по каплямъ хлорную воду; выдѣляется сначала іодъ, который окрашиваетъ хлороформъ въ фіолетово-красный цвѣтъ; жидкость, стоящую надъ окрашеннымъ въ фіолетовый цвѣтъ хлороформомъ, сливаютъ и прибавляютъ хлорной воды, которая вызываетъ выдѣленіе брома, окрашивающаго вновь прилитый хлороформъ въ оранжево-красный цвѣтъ, который пропадаетъ отъ избытка хлорной воды.

**Іодистоводородная кислота** въ видѣ блѣдно-желтаго осадка, нерастворимаго въ амміакѣ, отъ дѣйствія котораго теряетъ свою желтую окраску. Отъ прибавленія небольшого количества хлорной воды или двухромовокислаго калия и разведенной сѣрной кислоты выдѣляется іодъ, окрашивающій хлороформъ и сѣрнистый углеродъ въ фіолетово-красный цвѣтъ.

**Іодноватая кислота** въ видѣ бѣлаго осадка, растворимаго въ амміакѣ и не выдѣляющагося отъ прибавленія азотной кислоты; сѣрнистая кислота выдѣляетъ изъ этого раствора блѣдно-желтый осадокъ *іодистаго серебра*. Разведенная сѣрная кислота въ присутствіи какаго-нибудь іодистаго металла выдѣляетъ іодъ. При нагрѣваніи съ крѣпкой сѣрной кислотой и желѣзнымъ купоросомъ выдѣляются фіолетово-красные пары.

**Сѣроводородъ** въ видѣ чернаго осадка, нерастворимаго въ амміакѣ. Ёдкая щелочь и нитропруссидный натрійъ вызываютъ фіолетовое окрашиваніе.

**Ціанистоводородная (синильная) кислота** въ видѣ бѣлаго, творожистаго осадка, растворимаго въ амміакѣ и сѣрноватистокисломъ натрійѣ. Осадокъ, при кипяченіи съ соляной кислотой, выдѣляетъ синильную кислоту; при прокаливаніи онъ чернѣетъ. Прибавленіе къ испытуемому раствору соли окиси и закиси желѣза, ѣдкаго калия и раствореніе соляной кислотой выдѣлившихся окисловъ желѣза вызываетъ образованіе берлинской лазури въ видѣ синяго осадка.

**Желѣзистосинеродистоводородная кислота** въ видѣ бѣлаго осадка, нерастворимаго въ амміакѣ. Испытуемый растворъ съ солями окиси желѣза даетъ синій осадокъ.

**Желѣзосинеродовородная кислота** въ видѣ буро-краснаго осадка растворимаго въ амміакѣ. Испытуемый растворъ съ солями закиси желѣза даетъ синій осадокъ, съ солями окиси окрашенный въ коричневыи цвѣтъ растворъ.

**Роданистоводородная кислота** въ видѣ бѣлаго, творожистаго осадка, трудно растворимаго въ амміакѣ. Прибавленіе къ испытуемому раствору хлорнаго желѣза вызываетъ характерное мясо-красное окрашиваніе.

**Нитропруссидводородная кислота** въ видѣ мясо-краснаго осадка; сѣрнистыя щелочи вызываютъ пурпуровое окрашиваніе.

## V. Хлорнаго желѣза.

A) *Въ присутствіи свободной соляной кислоты осаждаются:*  
**Желѣзистосинеродистоводородная кислота** въ видѣ синяго осадка, переходящаго въ буро-красный отъ прибавленія ѣдкой щелочи.

B) *Въ нейтральномъ или уксуснокисломъ растворѣ \*) осаждаются:*  
**Мышьяковая кислота** въ видѣ желтовато-бѣлаго осадка, легко растворимаго въ соляной кислотѣ и въ избыткѣ хлорнаго желѣза. Магнезизальная смѣсь осаждаетъ бѣлый, кристаллическій осадокъ, легко растворимый въ кислотахъ. Растворъ этого осадка въ соляной кислотѣ при нагрѣваніи осаждается сѣрководородомъ (желтый осадокъ). При нагрѣваніи испытуемаго вещества на углѣ паяльной трубкой слышится характерный чесночный запахъ.

**Фосфорная кислота** относится къ хлорному желѣзу и магнезизально-амміачному раствору такъ же, какъ и мышьяковая. Растворъ амміачномагнезизальной соли фосфорной кислоты (въ отличіе отъ амміачномагнезизальной соли мышьяковой кислоты) не осаждается сѣрководородомъ.

**Дубильная кислота** въ видѣ черно-синяго осадка. Испытуемый растворъ при дѣйствіи небольшого количества воднаго раствора іода и слѣдовъ амміака окрашивается въ красный цвѣтъ; растворъ клея производитъ бѣлый осадокъ.

C) *Въ нейтральномъ растворѣ осаждаются:*

**Борная кислота** въ видѣ желтоватаго осадка; дальнѣйшее изслѣдованіе см. борную кислоту.

**Янтарная кислота** въ видѣ коричневатого-краснаго осадка. При раз-

\*) Если испытуемый растворъ содержитъ свободную соляную или другую кислоту, то предварительно прибавляютъ избытокъ уксуснокислаго натрія.

ложеніи осадка амміакомъ и прибавленіи къ фильтрату смѣси хлористаго барія, амміака и алкоголя происходитъ бѣлый осадокъ.

**Бензойная кислота** въ видѣ коричневатого-краснаго осадка, который при дѣйствіи соляной кислоты разлагается съ выдѣленіемъ бензойной кислоты. Выдѣленіе бензойной кислоты происходитъ также при дѣйствіи соляной кислоты на концентрированный первоначальный растворъ.

*Д) Въ присутствіе свободной соляной кислоты окрашиваются:*

**Желѣзосинеродовородная кислота** въ коричневатого-красный цвѣтъ; соли закиси желѣза даютъ синий осадокъ.

**Роданистоводородная кислота** въ кроваво-красный цвѣтъ, совершенно исчезающій отъ прибавленія раствора сулемы и сильно ослабляющійся отъ азотнокислаго натрія.

*Е) Въ нейтральномъ растворѣ окрашиваются:*

**Сѣрноватистая кислота** въ фіолетового-красный цвѣтъ; хлорное желѣзо должно прибавлять по каплямъ, такъ какъ отъ избытка его растворъ обезцвѣчивается. Окраска получается также и въ уксуснокисломъ растворѣ. Первоначальный растворъ при нагрѣваніи съ соляной или сѣрной кислотой выдѣляетъ сѣрнистый ангидридъ и сѣру.

**Сѣрнистая кислота** въ коричнево-красный цвѣтъ, пропадающій при кипяченіи. Испытуемое вещество, будучи нагрѣто съ сѣрной кислотой, выдѣляетъ сѣрнистый ангидридъ.

**Уксусная кислота** въ коричнево-красный цвѣтъ. Испытуемое вещество, будучи нагрѣто съ крѣпкой сѣрной кислотой и спиртомъ, образуетъ уксусный эфиръ, характерный по своему запаху.

**Муравьиная кислота** въ коричнево-красный цвѣтъ. Испытуемое вещество, будучи нагрѣто съ крѣпкой сѣрной кислотой и спиртомъ, образуетъ муравьиный эфиръ. Азотнокислое серебро осаждастъ муравьинокислое серебро, которое при нагрѣваніи разлагается съ осажденіемъ металлическаго серебра и выдѣленіемъ угольной кислоты.

**Меконовая кислота** въ кроваво-красный цвѣтъ, не пропадающій отъ прибавленія хлорнаго желѣза (отличіе отъ роданистоводородной кислоты).

**Галловая кислота** въ темно-синій цвѣтъ; не осаждается растворомъ клея.

**Салициловая кислота** въ фіолетовый цвѣтъ, не исчезающій отъ уксусной кислоты.

## VI. Кислоты, не осаждаемая хлористымъ баріемъ, хлористымъ кальціемъ, азотнокислымъ серебромъ и хлорнымъ желѣзомъ.

**Азотная кислота** даетъ съ концентрированнымъ растворомъ желѣзнаго купороса и крѣпкой сѣрной кислотой окрашенную въ кирпичевый цвѣтъ жидкость. Съ крѣпкой сѣрной кислотой и сѣрнокислымъ анилиномъ даетъ розово-красное окрашиваніе. Для опредѣленія азотной кислоты въ томъ случаѣ, когда испытуемый растворъ содержитъ азотистую, его нагрѣваютъ съ разведенной сѣрной кислотой для удаленія азотистой и затѣмъ пробуютъ на азотную.

**Азотистая кислота;** опредѣленіе ея отличается отъ опредѣленія азотной тѣмъ, что окрашиваніе отъ хлорнаго желѣза происходитъ безъ прибавленія сѣрной кислоты. Отъ іодистаго калия, разведенной сѣрной кислоты и крахмального клейстера образуется синяя окраска.

**Хлорноватая кислота** даетъ съ крѣпкой сѣрной кислотой и сѣрнокислымъ анилиномъ синее окрашиваніе.

**Хлорноватистая кислота** относится къ крѣпкой сѣрной кислотѣ и сѣрнокислору анилину такъ же, какъ и хлорноватая. Изъ сѣрнокислой закиси марганца выдѣляетъ бурый осадокъ (отличіе отъ хлорноватой кислоты).

---

# АТОМНЫЕ ВѢСА ЭЛЕМЕНТОВЪ.

(по *Lothar'y Meyer'y*)

Водородъ = 1.

Алюминій (Al) . . . . .	27,04	Ніобій (Nb) . . . . .	93,70
Азотъ (N) . . . . .	14,01	Олово (Sn) . . . . .	118,80
Барій (Ba) . . . . .	136,90	Осмій (Os) . . . . .	191,00
Берилій (Be) . . . . .	9,08	Палладій (Pd) . . . . .	106,35
Боръ (B) . . . . .	10,90	Платина (Pt) . . . . .	194,30
Бромъ (Br) . . . . .	79,75	Родій (Rh) . . . . .	102,70
Ванадій (V) . . . . .	51,10	Ртуть (Hg) . . . . .	199,80
Висмутъ (Bi) . . . . .	207,30	Рубидій (Rb) . . . . .	85,20
Вольфрамъ (W) . . . . .	183,60	Рутеній (Ru) . . . . .	101,40
Галлій (Ga) . . . . .	69,90	Свинець (Pb) . . . . .	206,40
Германій (Ge) . . . . .	72,30	Селенъ (Se) . . . . .	78,87
Дидимъ (Di) . . . . .	145,40	Серебро (Ag) . . . . .	107,66
Желѣзо (Fe) . . . . .	55,88	Скандій (Sc) . . . . .	43,97
Золото (Au) . . . . .	196,70	Стронцій (Sr) . . . . .	87,30
Индій (In) . . . . .	113,60	Сурьма (Sb) . . . . .	119,60
Иридій (Ir) . . . . .	192,30	Сѣра (S) . . . . .	31,98
Итрій (Y) . . . . .	88,90	Талій (Tl) . . . . .	203,70
Іодъ (J) . . . . .	126,54	Танталъ (Ta) . . . . .	182,00
Кадмій (Cd) . . . . .	111,70	Теллуръ (Te) . . . . .	125,00
Калій (K) . . . . .	39,03	Титанъ (Ti) . . . . .	48,00
Кальцій (Ca) . . . . .	39,91	Торій (Th) . . . . .	232,00
Кислородъ (O) . . . . .	15,96	Углеродъ (C) . . . . .	11,97
Кобальтъ (Co) . . . . .	58,60	Уранъ (U) . . . . .	239,00
Кремній (Si) . . . . .	28,30	Фосфоръ (P) . . . . .	30,96
Лантанъ (La) . . . . .	138,00	Фторъ (F или Fl) . . . . .	19,06
Литій (Li) . . . . .	7,01	Хлоръ (Cl) . . . . .	35,37
Магній (Mg) . . . . .	24,30	Хромъ (Cr) . . . . .	52,45
Марганецъ (Mn) . . . . .	54,80	Цезій (Cs) . . . . .	132,70
Молибденъ (Mo) . . . . .	95,90	Церій (Ce) . . . . .	139,90
Мѣдь (Cu) . . . . .	63,18	Цинкъ (Zn) . . . . .	65,10
Мышьякъ (As) . . . . .	74,90	Цирконій (Zr) . . . . .	90,40
Натрій (Na) . . . . .	23,00	Эрбій (Er) . . . . .	165,90
Никкель (Ni) . . . . .	58,60		

# СПИСОКЪ СОЧИНЕНІЙ,

которыми мы, кромѣ указанныхъ въ I-мъ изданіи, пользовались при составленіи нашей справочной книги.

- 
- Krauch*: Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit. 1896.  
*Bender und Erdmann*: Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate. 1893.  
*Bender und Erdmann*: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 1894.  
*Gattermann*: Die Praxis des organischen Chemikers. 1896.  
*Levy*: Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate. 1895.  
*Fischer*: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 1896.  
*Blochmann*: Anleitung zur Darstellung chemischer anorganischer Präparate. 1895.  
*Beilstein*: Handbuch der organischen Chemie.  
*Бернтсенъ*: Краткій учебникъ органической химіи, переводъ *Лвейна*.  
*Винклеръ*: Практическій курсъ объемнаго анализа, изд. 2.  
*Classen*: Tabellen zur qualitativen Analyse.  
*Richter*: Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 1897.  
*Ремсенъ*: Введеніе къ изученію органической химіи.  
*V. Meyer und P. Jacobson*: Lehrbuch der organischen Chemie.  
*Lunge*: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.  
*Muspratt*: Theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. 4 Aufl.  
*Любавинъ*: Техническая химія.  
*Фишеръ—Вагнеръ*: Химическая Технология; изд. 2; р. пер. *Тизенгольтъ*.  
*Dammer*: Handbuch der chemischen Technologie.  
*Erdmann*: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 1901.  
*Landauer*: Die Löthrohranalyse. 1881.  
*Ross*: Das Löthrohr in der Chemie und Mineralogie. 1887.  
*J. Hirschwald*: Anleitung zur systematischen Löthrohr-Analyse. 1891.  
*Кисламовскій*: Систематическій ходъ химическаго анализа при помощи паяльной трубки.  
*Biedermann*: Chemiker-Kalender. 1901.  
*А. П. Лидовъ*: Бѣленіе, крашеніе, ситцепечатаніе. (Библиотека Промыш. Зн. п. р. *Менделѣва*). 1900.  
*Luеger*: Lexikon der Gesamten Technik.  
*Страсбургеръ*: Краткій практич. к. растит. гистологіи, пер. *Навашина*. 1886.  
*Энциклопедическій словарь*; изд. Брокгаузъ и Эфронъ.
-

# АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

(Русскій).

А.		<i>Стр.</i>			<i>Стр.</i>
Абсолютный спирт.....	211		Бертолетова соль.....	42	
Абсолютный эфир.....	326		Браунштейнъ.....	170	
Адскій камень.....	15		Бромноводородная кислота.....	44	
Азотистокислый калий.....	1		Бромистое желѣзо.....	48	
Азотистокислый натрій.....	3		Бромистое серебро.....	48	
Азотная кислота.....	4		Бромистый аммоній.....	49, 51	
Азотная кислота (красная, дымящаяся).....	10		Бромистый барій.....	47	
Азотнокислая закись ртути.....	12		Бромистый калий.....	47	
Азотнокислая окись урана.....	13		Бромистый натрій.....	50	
Азотнокислое серебро.....	14		Бромистый фосфоръ.....	45	
Азотнокислый аммоній.....	17		Бромная вода.....	51	
Азотнокислый барій.....	18		Бромная ртуть.....	191	
Азотнокислый висмутъ.....	19		Бромноватокислая соль.....	47	
Азотнокислый калий.....	20		Бромъ.....	50	
Азотнокислый кальцій.....	21		Бруцинъ.....	52	
Азотнокислый кобальтъ.....	22		Бура.....	55	
Азотнокислый натрій.....	23		Бурое и красное индиго.....	83	
Азотнокислый стронцій.....	26		Бѣлая известь.....	56	
Азотнокислый этиль.....	212		Бѣлильный порошокъ.....	56	
Алканна (настой алканны, алканная тинктура).....	26		Бѣлый мышьякъ.....	145	
Алюминій.....	26				
Амидобензолъ.....	34		<b>В.</b>		
Амидовый алкоголь.....	30		Винная кислота.....	58	
Амилогенъ.....	118		Винновзвѣстковая соль.....	59	
Амміакъ.....	30		Виннокислотная кислота.....	58	
Амміачная мѣдь.....	33		Виннокислотнокислая известь.....	59	
Амміачные квасцы.....	109		Винный камень.....	58, 59	
Аммоній.....	31		Висмутъ.....	61	
Англицъ.....	34		Водная окись висмута.....	66	
Антихлоръ.....	238		Водный хлористый магній.....	287	
Ауринъ.....	116		Водородъ.....	63	
Ацетонъ.....	36				
			<b>Г.</b>		
<b>Б.</b>			Гашеная известь.....	82	
Баритовая вода.....	38		Гематоксилинъ.....	64	
Безводный хлористый магній.....	287		Георгиновая бумага.....	66	
Безвѣтная іодная бумага.....	183		Гидратъ окиси барія.....	38	
Безвѣтный односѣрнистый аммоній.....	229		Гидратъ окиси висмута.....	66	
Бензидамъ.....	34		Гидратъ фенола.....	103	
Бензинъ.....	40		Гипсовая вода.....	67	
Бензолъ.....	41		Глауберова соль.....	244	
Берлинская лазурь.....	75		Глиноземъ (водный).....	67	
			Глицеринъ.....	68	
			Глицеринъ-желатинъ.....	68	
			Горькая соль.....	68	
			Градусъ жесткости.....	143	

Д.	Стр.
Двойная азотистокислая соль натрія и окиси кобальта .....	185
Двойная виннокислая соль калия и натрія .....	197
Двойная соль азотистокислой окиси кобальта съ азотистокислымъ калиемъ .....	3
Двойная соль хлористаго натрія и хлористаго палладія .....	70
Двуиодистая ртуть .....	93, 294
Двухромовокислый калий .....	305
Декстринъ .....	117
Дибромбензолъ .....	44
Диметилкетонъ .....	36
Дистиллированная вода .....	71
Дифениламинъ .....	72
Диастазъ .....	117
Древесный спиртъ .....	132
Дубильная кислота .....	246

### Ж.

Желтая кровяная соль .....	72
Желтый многосърнистый аммоній .....	229
Железистосинеродистая мѣдь .....	150
Железистосинеродистоводородная кислота .....	74, 296
Железистосинеродистое желѣзо .....	296
Железистосинеродистый калий .....	72
Железная проволока .....	80
Железный купоросъ .....	76
Железный порошокъ .....	79
Желѣзо .....	78
Желѣзосинеродистый калий .....	80
Жесткость воды .....	141

### З.

Зерненое олово .....	166
Зернистый (сѣрымъокислый) калий .....	218

### И.

Изатинъ .....	84
Известка .....	82
Известковая вода .....	81, 82
Изонитрилъ .....	36
Индиго .....	83
Индиго .....	83
Индиговый клей .....	83
Индиканъ .....	83
Индикаторы .....	85

### И.

Иодистая мѣдь .....	93
Иодистоводородная кислота .....	88
Иодистое желѣзо .....	91

### Стр.

Иодистое серебро .....	16
Иодистый азотъ .....	99
Иодистый аммоній .....	99
Иодистый калий .....	91
Иодистый палладій .....	70
Иодистый свинець .....	93
Иодистый фосфоній .....	89
Иодная ртуть .....	191
Иодоватокислый калий .....	93
Иоднокрахмальная бумага .....	96
Иодиоциниковый крахмальный клейстеръ .....	97
Иодоформъ .....	38
Иодъ .....	97
Иодъ-возлнчъ .....	100

### К.

Калийное мыло .....	140
Каломель .....	101
Каолинъ .....	108
Карболовая кислота .....	103
Карминокислый аммоній по Hartig'у .....	107
Карминъ .....	106
Карминъ Гренахера съ квасцами .....	108
Карминъ Тирша съ бурой .....	107
Квасцы (калийные) .....	108
Кислородъ .....	110
Кислый сѣрниокислый калий .....	114
Кислый сѣрнистокислый натрій .....	112
Кислый пиррофосфорнокислый натрій .....	269
Концентрированный растворъ мыла .....	142
Кораллинъ .....	115
Красная кровяная соль .....	80
Красная лакмусовая бумага .....	124
Красная окись ртути .....	111
Красная протрава .....	109
Краткое изложеніе систематическаго хода качественного анализа мокрымъ путемъ .....	345
Краткое изложеніе систематическаго хода химическаго анализа сухимъ путемъ .....	336
Крахмалъ .....	116
Крахмальный клейстеръ .....	119
Кремнефтористоводородная кислота .....	120
Кремнефтористый барій .....	122
Кристаллбензолъ .....	42
Криозитъ .....	272
Ксилоидинъ .....	118
Кубическая селитра .....	24
Кубическіе квасцы .....	110
Куркумовая бумага .....	123

### Л.

Лакмидная бумага .....	126
Лакмидъ .....	126
Лакмусовая бумага .....	123

	<i>Стр.</i>
Лакмусовая тинктура.....	124
Лейкамплицъ.....	277
Литрованный поташъ.....	177
Ляписъ.....	14

**М.**

Магнезiальная смѣсь.....	127
Магнезiальноаммиачный растворъ... ..	127
Марганцовястокислый калий.....	128
Марганцовокислый калий.....	129
Масспикоть.....	163
Мадерація Шульца.....	131
Метафосфорная кислота.....	272
Метафосфорная соль.....	269
Метиловый спиртъ.....	132
Метилоранжъ.....	134
Мыляновъ реактивъ.....	135
Молибденовая жидкость.....	135
Молибденовокислый аммоній.....	137
Муравьиная кислота.....	137
Муравьинокалиевая соль.....	138, 310
Муравьинокислая закись ртути.....	139
Муравьинокислая окись желѣза.....	139
Мыльный растворъ.....	140
Мыльный растворъ опредѣленнаго содержанія.....	142
Мышьяковистокислая мѣдь.....	150
Мышьяковистокислосеребро.....	147
Мышьяковистокислый рованиллитъ.....	276
Мышьяковистый ангидридъ.....	145
Мышьяковоаммиачномагнезiальная соль.....	70
Мышьяковокислосеребро.....	148
Мышьяковокислый розанилинъ.....	276
Мышьяковосеребряная соль.....	70
Мышьякъ (бѣлый).....	145
Мѣдный купоросъ.....	148
Мѣдь.....	150

**Н.**

Натристая известь.....	151
Натровые квасцы.....	109
Нафтоль ( $\alpha$ -).....	152
Нашатырный спиртъ.....	30
Нашатырь.....	153
Нейтральные квасцы.....	110
Нитрозо- $\beta$ -нафтоль.....	155
Нитропруссидный натрій.....	158
Нордгаузепское купоросное масло.....	219
Нѣмецкiй градусъ жесткости.....	144

**О.**

Общая жесткость.....	141
Окись кадодля.....	147, 255
Окись мѣди.....	159
Окись ртути.....	160

*Стр.*

Окись свинца.....	162
Олово.....	164
Олово въ палочкахъ.....	166
Оловянная соль.....	279
Опредѣленіе кислотъ.....	344
Опредѣленіе металловъ.....	345
Опредѣленіе металловъ I группы.....	352
Опредѣленіе металловъ II группы.....	351
Опредѣленіе металловъ III группы.....	349
Опредѣленіе металловъ IV группы.....	348
Опредѣленіе металловъ V группы.....	346
Опредѣленіе оснований.....	339
Осажденное олово.....	166
Осміевая кислота.....	166
Основная уксуснокислая соль.....	261
Основной азотнокислый висмутъ.....	71
Отношеніе кислотъ къ реактивамъ.....	352

**П.**

Перекись барія.....	167
Перекись водорода.....	166
Перекись марганца.....	169
Перекись свинца.....	171
Петродейный эфиръ.....	40
Пикратъ натрія.....	173
Пикриповая кислота.....	173
Пикрокарминъ по Фрею.....	107
Пиридинъ.....	30
Пиросалловая кислота.....	176
Пиросаллолъ.....	176
Пиросолякъ.....	170
Пиросуриянокислый калий.....	218
Пирофосфорная соль.....	267
Плавиковая кислота.....	272
Плавиковый шпатель.....	275
Поваренная соль.....	289
Полухлористая мѣдь.....	111
Порошкообразное олово.....	166
Постоянная жесткость.....	141
Поташъ.....	177
Предварительное испытаніе вещества.....	336
Приготовленіе растворовъ реакти- вовъ по Блохману.....	331
Приготовленіе растворовъ реакти- вовъ по Фрезениусу.....	329
Проба на присутствіе альдегида.....	212
Проба на сивушные масла.....	213
Проба Рейнша.....	147, 227

**Р.**

Разведенный растворъ азотнокислаго барія.....	142
Разведенный растворъ мыла.....	142
Растворимый крахмалъ.....	117
Растворъ іода съ іодистымъ калиемъ.....	180
Растворъ іодистаго калия съ двуіо- дистою ртутью.....	181

	<i>Стр.</i>
Растворъ іодистаго калия съ іодистымъ висмутомъ.....	181
Растворъ фосфорномолибденоокислаго натрія.....	181
Реактивная бумага для открытія небольшихъ количествъ газообразнаго амміака.....	182
Реактивная бумага для открытія небольшихъ количествъ кислорода.....	182
Реактивная бумага для открытія небольшихъ количествъ свободныхъ газодовъ.....	183
Реактивъ Aliamenta.....	184
Реактивъ Gilbert'a.....	25
Реактивъ для открытія небольшихъ количествъ азотнокислыхъ солей.....	183
Реактивъ для открытія самыхъ малыхъ количествъ мѣди.....	184
Реактивъ Доббина.....	184
Реактивъ Dragendorff'a.....	181
Реактивъ Huber'a.....	185
Реактивъ Киндя.....	185
Реактивъ Майера.....	181
Реактивъ на калий.....	185
Реактивъ Несслера.....	186
Реактивъ Пенно.....	187
Реактивъ Sonnenschein'a.....	181
Реакція Гофмана.....	36
Реакція Рунге.....	35
Римскіе квасцы.....	110
Роданистый аммоній.....	187
Роданистый калий.....	189
Розавилія.....	276
Розоловая кислота.....	116
Ртуть.....	190

## С.

Салицильдъ-хлороформъ.....	299
Салициловая кислота.....	192
Сахаръ.....	194
Сахаръ сатурнъ.....	195
Свинцовая бумага.....	194
Свинцовый глетъ.....	163
Свинцовый сахаръ.....	195
Сегнетова соль.....	197
Синеродистое желѣзо.....	80
Синеродистое серебро.....	16
Синеродистый калий.....	309
Синяя лакмусовая бумага.....	123
Слабая сѣрная кислота.....	220
Смѣсь углекислаго калия и сѣрно-кислаго калия.....	197
Смѣсь углекислаго натрія и углекислаго калия.....	198
Спиртовый растворъ азотистокислаго этиловаго эира.....	210

*Стр.*

Спиртъ.....	211
Сплавъ Дитмара.....	216
Сода.....	198
Соль Гмеллина.....	80
Соляная кислота.....	203
Средній уксуснокислый свинецъ.....	195
Средняя уксуснокислая соль желѣза.....	261
Стрихнинъ.....	53
Сулема.....	293
Сурикъ.....	217
Сурьмянокислый калий.....	218
Сырая карболовая кислота.....	103
Сѣрная кислота.....	219
Сѣрнистая кислота (водный растворъ).....	226
Сѣрнистоводородный сѣрнистый аммоній.....	229
Сѣристое желѣзо.....	231
Сѣристокислый натрій.....	229
Сѣрнистый аммоній.....	229
Сѣрнистый барій.....	281
Сѣрнистый висмутъ.....	66
Сѣрнистый водородъ.....	231
Сѣрнистый натрій.....	235
Сѣрнистый углеродъ.....	226
Сѣрноватистокислый натрій.....	238
Сѣрножелѣзноамміачная соль.....	241
Сѣрнокислый аммоній.....	241
Сѣрнокислый анлинь.....	35, 243
Сѣрнокислый калий.....	243
Сѣрнокислый натрій.....	244
Сѣрномгнезьяльная соль.....	68
Сѣрный эфиръ.....	326

## Т.

Таблица Дитериха.....	87
» жесткости воды.....	144
» легкоплавкихъ сплавовъ.....	63
» растворимости азотнок. калия.....	20
» » » натрія.....	24
» » анлиня.....	35
» » бертолетовой соли.....	43
» » желѣзистосинеродистаго калия.....	74
» » іодистаго калия.....	92
» » квасцовъ.....	110
» » напатыря.....	154
» » салициловой к.....	192
» » соды.....	199
» » сѣрноватистокислаго натрія.....	239

	Стр.
Таблица раств. сѣрниокислаго . . . . .	
аммонія . . . . .	242
»   »   » сѣрниокислаго калія . . . . .	244
»   »   » сѣрниокислаго натрія . . . . .	245
»   »   » углекислаго аммонія . . . . .	250
»   »   » уксуснокис- лаго натрія . . . . .	260
»   »   » хлористаго во- дорода . . . . .	204
»   »   » хлористаго калія . . . . .	283
»   »   » хлористаго кальція . . . . .	285
»   »   » хлористаго натрія . . . . .	290
»   »   » хлорной рту- ти . . . . .	293
»   »   » хромовокис- лаго калія . . . . .	302
»   »   » хромсика . . . . .	306
»   »   » ѣдкаго натра . . . . .	317
» Томсона . . . . .	85
» Тромсдорфа . . . . .	86
Таблица уд. вѣс. азотной кислоты . . . . .	7
»   »   » азотнок. барія . . . . .	18
»   »   »   »   »   » калія . . . . .	21
»   »   »   »   »   » натрія . . . . .	24
»   »   » амміака . . . . .	32
»   »   » бромистаго водоро- да . . . . .	46
»   »   » бромистаго калія . . . . .	48
»   »   » бромной воды . . . . .	51
»   »   » желѣзистоспнерод. калія . . . . .	75
»   »   » желѣзнаго купороса . . . . .	77
»   »   » желѣзоспнеродиста- го калія . . . . .	81
»   »   » іодистаго водорода . . . . .	90
»   »   » кремнефтористоводо- род. к. . . . .	122
»   »   » муравьиной к. . . . .	140
»   »   » мѣднаго купороса . . . . .	149
»   »   » нашатыря . . . . .	154
»   »   » поташа . . . . .	179
»   »   » свинцоваго сахара . . . . .	196
»   »   » соды . . . . .	199
»   »   » соляной кислоты . . . . .	208
»   »   » спирта . . . . .	214
»   »   » сѣрнистой к. . . . .	228
»   »   » сѣрноватистонатріе- вой солп. . . . .	239
»   »   » сѣрниокислаго ам- монія . . . . .	242
»   »   » сѣрниокислаго нат- рія . . . . .	244

	Стр.
Таблица уд. вѣс. сѣрной к. . . . .	222
»   »   » углекислаго аммонія . . . . .	250
»   »   » уксусной кислоты . . . . .	257
»   »   » уксуснокислаго нат- рія . . . . .	261
»   »   » фосфорной к. . . . .	268
»   »   » хлористаго калія . . . . .	284
»   »   »   »   »   » кальція . . . . .	286
»   »   »   »   »   » магнія . . . . .	288
»   »   »   »   »   » натрія . . . . .	290
»   »   »   »   »   » олова . . . . .	280
»   »   »   »   »   » щавелевой к. . . . .	314
»   »   »   »   »   » ѣдкаго кали . . . . .	321, 322
»   »   »   »   »   » натра . . . . .	318
Танинъ . . . . .	246
Тетрагіоновая соль . . . . .	240
Тимоль . . . . .	248
Тиофенъ . . . . .	41
Трехсѣрнистый мышьякъ . . . . .	146
Трибромфеноль . . . . .	104
Тринитрофеноль . . . . .	173
Триоксбензолъ . . . . .	264
Троммеровъ реактивъ . . . . .	249
Турбундская лазурь . . . . .	81
Тяжелое (крезотное) каменноуголь- ное масло . . . . .	103

У.

Углекислота . . . . .	252
Углекислый аммоній . . . . .	249
Углекислый барій . . . . .	251
Углекислый калий . . . . .	177
Углекислый натрій . . . . .	198
Угольный ангидридъ . . . . .	252
Уксусная кислота . . . . .	254
Уксуснокислая мѣдь . . . . .	258
Уксуснокислая окись желѣза . . . . .	255
Уксуснокислая окись урана . . . . .	259
Уксуснокислое серебро . . . . .	255
Уксуснокислый барій . . . . .	259
Уксуснокислый натрій . . . . .	260
Уксусномѣдная соль . . . . .	258
Урановая желтая краска . . . . .	259
Урановонатровая соль . . . . .	259
Устраняемая жесткость . . . . .	141

Ф.

Фелингова жидкость . . . . .	261
Фениламинъ . . . . .	34
Фенолфталеинъ . . . . .	263
Фенолятъ натрія . . . . .	103
Флороглицинванплицинъ . . . . .	265
Флороглицинъ . . . . .	264
Фосфористый водородъ . . . . .	89
Фосфорная кислота (орто) . . . . .	265
Фосфорная соль . . . . .	268

	<i>Стр.</i>
Фосфорноамміачномагnezіальная соль	266
Фосфорноаммонійноурановая соль...	14
Фосфорнокислая амміачномагnezіаль- ная соль.....	69, 70
Фосфорнокислая окись желѣза.....	266
Фосфорнокислое серебро.....	266
Фосфорнокислый аммоній.....	269
Фосфорнокислый барій.....	266
Фосфорнокислый кальцій.....	266
Фосфорнокислый магній.....	266
Фосфорнокислый натрій.....	270
Фосфорнокислый уранъ.....	267
Фосфорномолібденовый аммоній. 136,	266
Фосфорносеребряная соль.....	70
Фосфорурановая соль.....	14
Фосфорный ангидридъ.....	271
Фтористоводородная кислота.....	272
Фтористоводородный фтористый ам- моній.....	275
Фтористоводородный фтористый калий	275
Фтористый барій.....	273
Фтористый кальцій.....	273, 275
Фукинъ.....	275
Фурфуроль.....	30

**X.**

Хамелеонъ.....	129
Химически-чистая крѣпкая сѣрная кислота.....	219
Хлораль.....	118
Хлористоводородная кислота.....	203
Хлористоводородная соль розанн- дина.....	276
Хлористоводородный ангидридъ.....	35
Хлористое желѣзо (воднос).....	278
Хлористое олово (водное).....	279
Хлористое серебро.....	14
Хлористый барій.....	281
Хлористый калий.....	283
Хлористый кальцій.....	284
Хлористый магній (водный).....	287
Хлористый натрій.....	289
Хлористый этиль.....	212
Хлорная вода.....	299
Хлорная известь.....	56
Хлорная платина.....	291
Хлорная ртуть.....	293
Хлорноватистая кислота.....	57
Хлорноватиствокальцієвая соль.....	57
Хлорноватокислый калий.....	42
Хлорноватокислый натрій.....	105
Хлорное желѣзо.....	295
Хлорное золото.....	296
Хлорокись висмута.....	71
Хлорокись мѣди.....	111
Хлорокись олова.....	280

	<i>Стр.</i>
Хлорокись сурьмы.....	71
Хлорокись фосфора.....	272
Хлороплатинатъ аммонія.....	292
Хлороплатинатъ калия.....	292
Хлороплатиновая кислота.....	291
Хлороформъ.....	297
Хлороформъ «Аншютца».....	299
Хлороформъ «Пикте».....	299
Хлоръ.....	299
Хлоръ-цинкъ-іодъ.....	301
Хризантинъ.....	276
Хромовокислый барій.....	302
Хромовокислый калий.....	302
Хромовокислый свинець.....	303
Хромовосвинцовая соль.....	303
Хромовый ангидридъ.....	304
Хромпикъ.....	305

**Ц.**

Царская вода.....	307
Цианидъ Генѣра.....	54
Цинкъ.....	307
Цианистый калий.....	309

**Ч.**

Четырехокись осмія.....	166
-------------------------	-----

**Ш.**

Швейфуртская зелень.....	258
Швейцеровъ реактивъ.....	33

**Щ.**

Щавелевая кислота.....	312
Щавелевокислый аммоній.....	315

**Ъ.**

Ъдкій аммоній.....	30
Ъдкій барить.....	38
Ъдкій натръ.....	316
Ъдкое кали.....	320

**Э.**

Эопръ.....	326
------------	-----

**Я.**

Ярь-мѣдянка.....	258
------------------	-----

# АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

(ЛАТИНСКИЙ).

## А.

	Стр.
Acetoneum.....	36
Acidum aceticum.....	254
Acidum aceticum dilutum purum (purissimum).....	258
Acidum aceticum glaciale.....	258
Acidum aceticum purissimum.....	258
Acidum aceticum purissimum con- centratum.....	258
Acidum aceticum purum.....	258
Acidum arsenicosum.....	145
Acidum carbolium.....	103
Acidum carbonicum.....	252
Acidum chromicum.....	304
Acidum formicum.....	187
Acidum hydrobromicum.....	44
Acidum hydrochloricum purum con- centratum.....	210
Acidum hydrofluoricum.....	272
Acidum hydrojodicum.....	88
Acidum hydro-silicio-fluoricum.....	120
Acidum hyperosmicum.....	166
Acidum muriaticum (hydrochloricum)	203
Acidum nitricum.....	4
Acidum nitricum fumans.....	10
Acidum oxalicum.....	312
Acidum phosphoricum.....	265, 271
Acidum picronitricum.....	173
Acidum pyrogallicum.....	176
Acidum salicylicum.....	192
Acidum sulfuricum.....	219
Acidum sulfuricum purissimum.....	226
Acidum sulfurosum.....	226
Acidum tartaricum.....	58
Aether sulfuricus.....	326
Aethylalcohol.....	211
Alcohol.....	211
Alcohol amylic.....	30
Alcohol amylic. pur.....	30
Alcohol methylicus.....	132
Alcohol sulfuris (carboneum sulfu- ratum).....	286
Alumen.....	108
Aluminium.....	26
Ammonium carbonicum.....	249
Ammonium chloratum.....	153
Ammonium molybdaenicum.....	187
Ammonium nitricum.....	17

## Стр.

Ammonium oxalicum.....	315
Ammonium phosphoricum.....	269
Ammonium rhodanatum.....	187
Ammonium sulfuricum.....	241
Amylum.....	116
Anilinum.....	34
Anilinum sulfuricum.....	243
Aqua destillata.....	71
Argentum nitricum.....	14
Aurum chloratum.....	296

## В.

Barium aceticum.....	259
Barium aceticum purissimum.....	260
Barium carbonicum.....	251
Barium chloratum.....	281, 282
Barium chloratum depuratum.....	282
Barium hydricum.....	38
Barium hydricum crystallisatum pu- rissimum.....	40
Barium nitricum.....	18
Barium peroxydatum hydric. purum и anhydric. purum.....	167
Baryta hydric. parat.....	324
Benzinum petrolei.....	40
Benzolum.....	41
Benzolum ex acido benzoico.....	42
Benzolum purissimum.....	42
Bismuthum metallicum.....	61
Bismuthum nitricum.....	19
Bismuthum oxydatum hydricum.....	66
Bismuthum purissimum pro analysi.	63
Bromum.....	50
Brucinum.....	52

## С.

Calcaria chlorata.....	56
Calcium chloratum.....	284
Calcium nitricum.....	21
Calomel.....	101
Carmin.....	106
Chlor.....	299
Chloroformium.....	297
Cobaltum nitricum.....	22
Corallia.....	115
Cuprum aceticum.....	258

	<i>Cmp.</i>		<i>Cmp.</i>
Cuprum metallicum.....	150	Kalium hydricum depuratum.....	325
Cuprum oxydatum.....	159	Kalium hydricum purissimum... 319, 323	
Cuprum sulfuricum.....	148	Kalium jodatum.....	91
		Kalium manganicum.....	128
<b>D.</b>		Kalium nitricum.....	20
Diphenylaminum.....	72	Kalium nitrosum.....	1
		Kalium nitrosum purissimum.....	3
<b>F.</b>		Kalium permanganicum.....	129
Ferricyankalium.....	80	Kalium rhodanatum.....	189
Ferri-Kalium cyanatum.....	80	Kalium stibicum.....	218
Ferro-Ammonium sulfuricum.....	241	Kalium sulfuricum.....	243
Ferrocyankalium.....	72	Krystallbenzol.....	42
Ferro-Kalium cyanatum.....	72		
Ferrum chloratum.....	278	<b>L.</b>	
Ferrum hydrogenio reductum.... 78, 79		Liquor ammonii caustici.....	30
Ferrum metallicum.....	78	Liquor ammonii hydrosulfurati....	229
Ferrum pulveratum.....	79, 80		
Ferrum sesquichloratum.....	295	<b>M.</b>	
Ferrum sulfuricum.....	76	Magnesium chloratum.....	287
		Magnesium sulfuricum.....	68
<b>G.</b>		Manganum peroxydatum.....	169
Glycerinum.....	68	Methylorange.....	134
<b>H.</b>		<b>N.</b>	
Haematoxylinum.....	64	Naphtolum $\alpha$ .....	152
Hydrargyrum bichloratum.....	293	Natrium aceticum.....	260
Hydrargyrum metallicum.....	190	Natrium aceticum purissimum.....	261
Hydrargyrum nitricum oxydulatum..	12	Natrium biberacicum.....	55
Hydrargyrum oxydatum.....	160	Natrium biberacicum fusum.....	56
Hydrogenium.....	63	Natrium biberacicum ustum.....	56
Hydrogenium peroxydatum..... 166, 169		Natrium bisulfurosum.....	112
Hydrogenium peroxydatum purissimum.....	169	Natrium bisulfurosum siccum purum..	113
Hydrogenium sulfuratum.....	231	Natrium bisulfurosum siccum technicum.....	113
		Natrium bromatum.....	50
<b>I, J.</b>		Natrium carbonicum.....	198
Indigo.....	83	Natrium carbonicum chemicum purissimum.....	203
Jodum.....	97	Natrium carbonicum chemicum purum.....	203
Jodum resublimatum.....	100	Natrium carbonicum chemicum purum anhydricum.....	203
		Natrium carbonicum purissimum... 203	
<b>K.</b>		Natrium carbonicum siccum pulveratum chemicum purissimum... 203	
Kali hydricum e Kalio sulfuric....	324	Natrium chloratum.....	289
Kalium bichromicum.....	305	Natrium chloratum chemicum purum..	291
Kalium bisulfuricum.....	114	Natrium chloratum purissimum.....	291
Kalium bromatum.....	47	Natrium chloratum purissimum exsiccatum.....	291
Kalium carbonicum.....	177	Natrium chloratum purissimum fusum..	291
Kalium chloratum.....	283	Natrium hydricum.....	316
Kalium chloricum.....	42	Natrium hydricum alcoh. depuratum.....	319, 320
Kalium chromicum flavum.....	302	Natrium hydricum e Natrio.....	319
Kalium cyanatum.....	309		
Kalium hydricum.....	320		
Kalium hydricum alcohole depuratum.....	325		

	<i>Cmp.</i>		<i>Cmp.</i>
Natrium hyposulfurosum.....	238	Spiritus aetheris nitrosi.....	210
Natrium nitricum.....	23	Stannum chloratum.....	279
Natrium nitricum purissimum.....	26	Stannum metallicum.....	164
Natrium nitro-prussicum.....	158	Stannum metallicum purum granu- latum.....	166
Natrium nitrosum.....	3	Stannum metallicum purum in ba- cillis.....	166
Natrium nitrosum purissimum.....	4	Stannum metallicum purum praeci- pitatum.....	166
Natrium phosphoricum.....	270	Stannum metallicum purum pulve- ratum.....	166
Natrium sulfuratum.....	235	Strontium nitricum.....	26
Natrium sulfuricum.....	244		
Natrium sulfurosum.....	229	<b>T.</b>	
Nitroso-Beta-Naphtol.....	155	Tanninum (acidum tannicum).....	246
<b>O.</b>		Thymol (Acidum Thymicum).....	248
Oxygenium.....	110	<b>U.</b>	
<b>P.</b>		Uranium aceticum.....	259
Phenolphthaleinum.....	263	Uranium aceticum purissimum.....	259
Phloroglucin. purissimum.....	264	Uranium nitricum.....	13
Platina chlorata.....	291	<b>Z.</b>	
Plumbum aceticum.....	195	Zincum metallicum.....	307
Plumbum chromicum.....	303		
Plumbum chromicum fusum.....	303		
Plumbum chromicum purum.....	303		
Plumbum oxydatum.....	162		
Plumbum peroxydatum.....	171		
<b>S.</b>			
Sal microcosmicum.....	268		

