

Т Р У Д Ы

Всесоюзного

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО

института

химических реактивов

ВЫПУСК 6

1927 г.

Труды Института Чистых Химических Реактивов
Выпуск 6

СБОРНИК РАБОТ
ЛАБОРАТОРИЙ ИНСТИТУТА

1. **А. Раковский** и **В. Полянский**. — Изодиморфизм хлористого и бромистого натрия. Получение бромистого натрия.
 2. **Н. Путохин**. — Дламины и аминоалкоголи.
 3. **Я. Герасимов**. — О получении химически чистого бихромата аммония.
 4. **Ц. Райхинштейн**. — Об определении селена в серной кислоте.
 5. **Д. Тарасенков**. — Об определении серной кислоты в присутствии хромовой.
 6. **А. Фрост**. — О количественном определении следов иона хлора в препаратах.
 7. **А. Фрост**. — О примеси щелочных и щелочно-земельных металлов в препаратах солей.
-

От Коллегии ИРЕА.

6
В пятый выпуск Трудов ИРЕА помещены статьи небольших размеров, дающие подготовительный материал по стандартизации препаратов и их аналитическому исследованию.

В первом Отделе помещена статья проф. А. Раковского и В. Полянского по изучению изодиморфизма солей хлористого натрия и бромистого натрия. Вопрос о получении бромистого натрия без содержания хлористого, а также с содержанием этого последнего до 0,7%, является важным в реактивном деле. Изучение кристаллизации парных смесей бромистого натрия и хлористого, произведенное проф. А. Раковским и В. Полянским, дает материал по этому вопросу и выясняет условия очистки бромистого натрия от загрязняющих его примеси хлористого. Статья Н. П у т о х и н а, помещенная также в первом Отделе, дает удачное видоизменение и в некоторой мере усовершенствование известной методики Габриеля для получения диаминов и оксиаминов при помощи фталимидкалия. Препараты этилендиамина приобрели за последнее время большое значение при изучении комплексных соединений. В связи с этим на последней годичной конференции Институты ВСНХ было выражено пожелание выпуска на химический рынок этих препаратов. Методика синтеза этилендиамина, выработанная Н. П у т о х и н ы м, позволяет Институту выпускать этот препарат, регенерируя при том ценный фталимид и бромистый калий, как побочный продукт. В первый же Отдел помещена и статья Я. Г е р а с и м о в а о получении химически чистого бихромата аммония. Автором выработаны условия получения 100% бихромата аммония, а также этого препарата с содержанием 98,3% — 99,6% действующего начала.

Во второй Отдел помещены статьи аналитического характера: статья Ц. Р а й х и н ш т е й н об определении селена в серной кислоте, статья Д. Т а р а с е н к о в а об определении серной кислоты в присутствии хромовой, статья А. Ф р о с т а по разработке метода нефелометрического определения следов хлора в препаратах и, наконец, статья А. Ф р о с т а по определению щелочных и щелочно-земельных металлов в препаратах солей. Вопросы точного химического количественного анализа препаратов и определение примесей в препаратах, начиная с аналитически легко определяемых количеств и кончая едва заметными количествами, именуемыми обычно „следами“, играют важную роль в

деле установки норм чистых препаратов в соответствии с теми целями, для которых эти препараты служат. Все помянутые во втором Отделе статьи, помимо своего значения в деле производства чистых реактивов, являются, как это отмечено в первых строках настоящего предисловия, подготовительным материалом к выработке точных стандартов реактивов для научной и технической химической практики.

Ал. Успенский.

Изоформизм бромистого и хлористого натрия и получение бромистого натрия.

А. В. Раковский и В. В. Полянский.

При некоторых производствах в качестве побочного продукта получается бромистый натрий. Если не были приняты меры (или если таковых принять нельзя) по применению материалов, не содержащих хлора и хлоридов, то получается препарат бромистого натрия подчас с весьма значительным содержанием хлористого натрия. Так, в нашу Лабораторию было доставлено несколько десятков килограммов бромистого натрия с 6—8% NaCl, полученного в качестве побочного продукта при производстве ксероформа. Так как путем обычной кристаллизации оказалось практически невозможным разделение NaBr и NaCl, то нам пришлось изыскивать способ разделения этих солей и попутно выяснить причину трудности их разделения кристаллизацией из водных растворов.

Таблица I показывает результат фракционированной кристаллизации из воды смеси NaBr и NaCl с содержанием 10,6% последнего. Кристаллизация — „обычная“, т.-е. раствор упаривался на водяной бане до появления корки; кристаллы выпадали при постепенном охлаждении раствора до комнатной температуры. В таблице даны: состав соляной массы в исходном растворе и последовательных маточных растворах, процентные количества выпавших кристаллов в каждой операции (всего было взято 815 г смеси солей) и, наконец, содержание NaCl в каждой из фракций кристаллов.

Таблица I.

	‰ NaCl в сол. массе раствора	Колич. выпавших солей в ‰ от всего колич. солей	‰ NaCl в крист. фракции
Исходный раствор	10,6	15,5	13,1
Маточный „ I	10,2	20,9	13,0
„ „ II	9,1	16,0	11,0
„ „ III	8,1	16,0	9,0
„ „ IV	7,4	10,4	8,7
„ „ V	6,6	—	—

Таблица I показывает, что здесь мы имеем дело с изоморфными смесями. Известно, что обеим солям присущи две кристаллические формы: кубическая форма у безводных солей и моноклиническая у двуводных. Однако, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ устойчив ниже 0° , $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ устойчив до $50,7^\circ$. Выше $50,7^\circ$ должны выпадать изоморфные смеси кубического типа; в пределах от 0° до 50° можно было бы ожидать выпадения отдельных солей, чего однако не наблюдается. Из литературных данных известен факт изоморфизма обеих кристаллических групп, но подробного изучения этого вопроса мы не нашли. Fock¹⁾, изучивший много изоморфных пар солей, прошел мимо пары $\text{NaCl} + \text{NaBr}$, для изоморфных же смесей $\text{KCl} + \text{KBr}$ получил неполную и неправильную кривую их растворимости. Повидимому, затруднения здесь в анализах смесей $\text{NaCl} + \text{NaBr}$, так как точное определение Cl' в присутствии Br' путем обычного титрования азотнокислым серебром и последующего расчета требует не только постоянных забот о безусловной точности титра азотнокислого серебра, но и большого навыка в определении конца (цветного) титрования; кроме того, метод Fock'a (так называемый третий метод) изучения растворимости данных изоморфных смесей едва ли дает хорошие результаты. Метод Fock'a состоит в следующем: дают раствору смеси солей выделить немалое количество кристаллов, кристаллы отделяют от маточного раствора, растирают в порошок и растворяют в количестве воды, недостаточном для полного их растворения; затем анализируют как полученный раствор, так и нерастворившиеся кристаллы. В этом методе обращает на себя внимание не только трудность отделения кристаллов и порошка от маточного раствора, но и принципиальный вопрос о достижении равновесия при растворении смешанных кристаллов, вопрос, который представляет особый интерес и надлежало бы изучить.

В своих исследованиях мы пользовались методом, близким к тому, которым пользовался и Fock в некоторых случаях (так называемый первый метод в работах Fock'a). Некоторое количество раствора смеси солей мы ставили в эксикатор и добивались весьма медленной кристаллизации; опыт считался приемлемым, если выпадали хорошо образованные небольшие кристаллы в количестве 3—5, в этом случае количество кристаллов было достаточно для анализа и в тоже время их выпадение заметно не изменяло состава раствора; недостатком этого метода является его медленность, так как, понятно, далеко не всякая кристаллизация давала небольшое количество хорошо образованных кристаллов. В ряде случаев мы анализировали отдельные кристаллы; данные же для получения кривых растворимости получены из анализов нескольких кристаллов (3—5); одновременно анализировался раствор после выпадения кристаллов. Температура большинства опытов $8—10^\circ$; в некоторых случаях она была около 6° ; несколько опытов проведено и при $14—17^\circ$.

1) Zeit. f. Kryst. u. Miner. **28**. 337 (1897).

Из смесей, богатых NaCl, выпадали кубические безводные кристаллы; анализы отдельных хорошо образованных кристаллов показывали различную примесь NaBr (до 22%). Из смесей, богатых NaBr, выпадали двуводные моноклинические кристаллы; анализы отдельных кристаллов показали примесь NaCl (до 43%) и содержание воды, отвечающее формуле $\text{Na}(\text{Cl}, \text{Br}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, например:

№ кристалла	H ₂ O найдено	H ₂ O вычислено
1	28,24%	28,01%
2	29,12%	28,93%
3	28,66%	28,63%

В табл. II собраны опытные данные по равновесию смешанных кристаллов с раствором; в первой части табл. данные относятся к моноклиническим кристаллам, богатым NaBr, во второй – к кубическим, богатым NaCl.

Т а б л и ц а II.

№№	Солей г в 100 г раствора	Состав кристаллов % NaCl		Состав сол. массы раствора % NaCl		В 100 г молек. раствора г молекул		
		вес %	молек. %	вес %	молек. %	NaCl	NaBr	NaCl + NaBr
1	45,6	0	0	0	0	0	12,80	12,80
2	45,3	5,5	9,3	4,6	7,8	1,02	12,02	13,04
3	45,0	7,8	13,0	6,1	10,3	1,34	11,70	13,04
4	45,0	10,1	16,5	7,9	13,1	1,73	11,45	13,18
5	44,4	13,4	21,4	10,0	16,4	2,14	10,94	13,08
6	44,4	14,8	23,4	10,5	17,1	2,24	10,87	13,11
7	43,9	17,6	27,3	12,1	19,5	2,54	10,47	13,01
8	43,4	18,4	28,4	12,3	19,8	2,53	10,26	12,79
9	43,7	18,8	29,0	12,6	20,2	2,62	10,34	12,96
10	43,8	19,0	29,2	12,7	20,4	2,65	10,36	13,01
11	43,2	22,7	34,1	14,4	22,8	2,94	9,93	12,87
12	43,3	23,9	35,6	14,9	23,6	3,05	9,90	12,95
13	42,8	29,1	42,0	16,8	26,2	3,38	9,49	12,87
14	42,9	30,1	43,1	17,9	29,7	3,61	9,39	13,00
15	45,8	78,4	86,5	12,2	19,65	2,74	11,18	13,92 15°
16	44,1	82,9	89,5	15,7	24,7	3,30	10,08	13,38 16°
17	43,2	85,7	91,3	17,6	27,3	3,59	9,53	13,12 14°
18	42,2	88,0	92,8	19,5	29,9	3,83	8,97	12,80
19	41,2	89,9	94,0	22,6	33,95	4,27	8,30	12,57
20	40,8	91,2	94,8	25,3	37,35	4,70	7,88	12,58
21	38,9	93,1	96,0	28,2	40,9	4,87	7,05	11,92
22	37,4	93,9	96,44	33,5	47,0	5,45	6,15	11,60
23	37,0	94,8	96,98	36,8	50,6	5,89	5,75	11,64
24	34,8	96,4	97,92	44,4	58,4	6,49	4,62	11,11
25	33,7	97,4	98,50	49,50	63,5	6,93	3,99	10,92
26	33,2	98,0	98,86	52,5	66,05	7,17	3,68	10,85
27	29,6	98,3	99,03	74,3	83,6	8,63	1,70	10,33
28	26,3	100	100	100	100	9,91	0	9,91

По этим данным составлен рис. 1. Здесь мы имеем отчетливый случай изодиморфизма двух солей типа V Роозебума. Случай равновесия обеих форм одновременно с раствором нами найден опытом при 8° , он отвечает № 14 таблицы. Часть правой кривой, идущая ниже горизонтальной линии разрыва, отвечает высшим температурам. Обращает на себя внимание факт постоянства г-молекулярного состава растворов для случая равновесия с моноклиническими кристаллами (последняя графа).

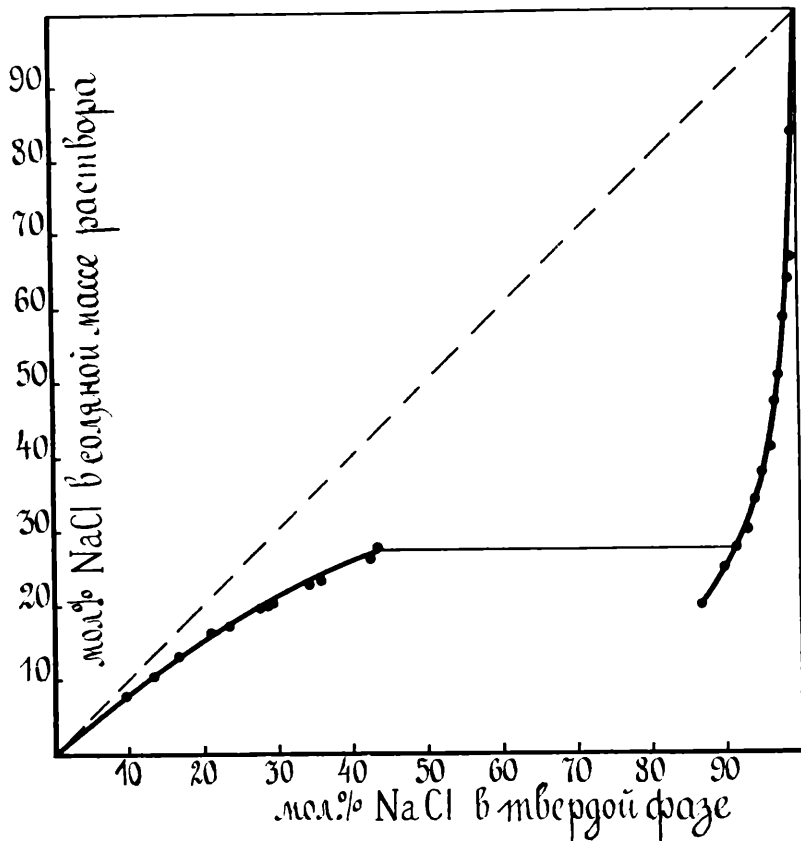


Рис. 1.

Как самый факт изодиморфизма NaCl и NaBr, так и форма левой кривой на рис. 1 делают безнадежным практическое разделение смеси этих солей из водных растворов. Для целей техники надо искать другого растворителя. Таковым оказался метиловый спирт (99—100%). Нами получены следующие данные по растворимости NaBr и NaCl в абсолютном метиловом спирте: при 15° в 100 г абсолютного метилового спирта растворяется 17,42 г NaBr и 1,55 г NaCl; при совместном растворении смеси этих солей в 100 г спирта при 15° растворяется 17,04 г смеси, состав соляной массы раствора 99,68% NaBr и 0,32% NaCl.

Простого выщелачивания смеси NaBr и NaCl метиловым спиртом с последующей отгонкой последнего достаточно для получения хоро-

шего фармацевтического бромистого натрия, содержание NaCl в котором не должно превышать 0,7%. Если же из раствора отогнать $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ спирта, то главная масса NaCl оказывается в осадке, и отгонкой спирта из оставшейся части раствора получается бромистый натрий или чистый, или со следами хлористого натрия. Таким способом нам удалось очистить несколько десятков кг технического бромистого натрия. Заметим, что в случае смеси KCl и KBr метиловый спирт не дает столь хороших результатов.

Выводы.

1. Изучен изодиморфизм NaBr и NaCl (табл. II, рис. I).
2. Для получения химически чистого NaBr и KBr надо исходить из сырья, не содержащего хлора и хлоридов.
3. Разделение смеси NaBr и NaCl удается с помощью кристаллизации из абсолютного метилового спирта.

Isodimorphismus des Natriumchlorids und des Natriumbromids. Preparierung des Natriumbromids.

A. Rakowsky und W. Polyansky.

1. Es wurde der Isodimorphismus des Natriumchlorids und Natriumbromids erforscht.
2. Für Erzeugung des chemisch reinen Natriumbromids und Kaliumbromids chlorfreies Rohmaterial gebrauchen.
3. Die Absonderung der Natriumbromids und Natriumchlorids gelingt vermittelt Kristallisation aus absolutem Methylalkohol.

Диамины и аминоалкоголи.

Ник. Путохин.

В своих изящных работах по применению фталимидкалия для разнообразных синтезов Г а б р и е л ь (Gabriel) разработал методику получения диаминов. Нагревая фталимидкалий с дибромидом соответствующего углеводорода, он получал N-замещенный фталимид, который гладко разлагался концентрированной соляною кислотою в запаянных трубках (автоклавах) при 200° на фталевую кислоту и диамин. Таким путем Г а б р и е л ь синтезировал этилендиамин¹⁾ и триметилендиамин²⁾. Методом Г а б р и е л я воспользовался Б р а у н, синтезировавший пентаметилендиамин³⁾.

Работая по предложению Коллегии ИРЕА с этилендиамином (по методу Габриеля) в связи с работами проф. А. Е. Успенского по комплексам кобальта и не располагая автоклавами, я стремился видоизменить методику Габриеля так, чтобы избежать высокой температуры и вместе с тем пользования автоклавом. Достичь этого удалось, применяя едкую щелочь вместо соляной кислоты. Действие щелочи на производные фталимида изучалось в свое время Г а б р и е л е м. Но, видимо, реакция не доводилась им до конца. Так, при нагревании

триметилендифталимида⁴⁾ — $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle N - CH_2CH_2CH_2 - N \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_4H_6$

с едким кали Г а б р и е л ь получал триметилендифталаминовую кислоту — $C_3H_6(NH \cdot CO \cdot C_6H_4COOH)_2$. То же явление наблюдалось и при разложении этилендифталимида⁵⁾, образование этилендифталаминовой кислоты — $C_2H_4(NH \cdot CO \cdot C_6H_4COOH)_2$. В работе с пентаметилендиамином Б р а у н (B r a u n)⁶⁾ также указывает на образование соответствующей дифталаминовой кислоты. Браун отчетливо отмечает разницу в действии кислоты и щелочи на пентаметилендифталимид: в первом случае реакция идет до пентаметилендиамина, во втором, до пентаметилендифталаминовой кислоты. Последняя, по Брауну, при нагре-

1) Ber. **20** (11), 2224 (1887); **21**, 566 (1888); **22**, 1137 (1889).

2) Ber. **21**, 2670 (1888).

3) Ber. **37**, 3586 (1904).

4) Ber. **21**, 2670 (1888).

5) Ber. **20**, 2226 (1887).

6) Ber. **37**, 3586 (1904).

вании с концентрированной соляной кислотой разлагается с выделением фталевой кислоты и пентаметиленамина. Такие же указания на действие щелочи мы находим у Михелс (W. Michels)¹⁾ и Познера (Th. Posner)²⁾. Как Браун, так и Габриель разлагали дифталимидное производное разбавленной водной щелочью при кипячении, а образующуюся дифталаминовую кислоту выделяли соляной кислотой. Я поступал несколько иначе. Мною бралась более концентрированная щелочь (1 ч. КОН и 3 ч. воды); а когда реакция омыления заканчивалась (на холоду или при нагревании), жидкость из колбы, где протекала реакция, отгонялась до суха. В этих условиях разложение было полное. Соответствующий диамин отгонялся почти нацело, с выходом близким к теоретическому. Этим путем я получил этилендиамин, триметилендиамин и пентаметиленамин.

Фталиimidный метод имеет большие преимущества перед другими известными в литературе. При других методах нередко получается смесь продуктов; кроме того, зачастую приходится исходить из мало доступных материалов.

Общеизвестный метод действия аммиака на галоидо-замещенные углеводороды³⁾ приводят к малым выходам первичного диамина. Синтез осложняется образованием вторичных и третичных аминов. Восстановление динитро и нитрозо-нитропарафинов⁴⁾, далее восстановление оксимов⁵⁾ или гидразонов⁶⁾ соответствующих дикетонов или диальдегидов, а также оксимов⁷⁾ аминокетонов сложно и не может иметь практического значения в виду сложности получения восстанавливаемых препаратов. Наконец, более общий метод, метод восстановления нитрилов двухосновных кислот, предложенный Ладенбургом⁸⁾ (Ladenburg), не всегда приводит к первичным аминам, давая иногда в качестве побочного продукта соответствующее кольцевое иминное соединение (например, из этиленцианида получается тетраметиленимин); кроме того, метод Ладенбурга осложняется необходимостью синтезировать нитрилы; выходы незначительны.

При фталиimidном методе главным расходуемым материалом является дибромид соответствующего углеводорода (бромистый этилен и бромистый триметилен вполне доступны); фталиimidкалий, который

1) Ber. **25**, 3048 (1892).

2) Ber. **26**, 1858 (1893).

3) Cloez I. **1853**; 468; Hofmann C. r. **46**, 256; **49**, 781; I. **1858**, 343; **1859**, 384; Ber. **23**, 3711; I. **1861**, 514, 519; Ber. **3**, 762; **4**, 666; Galewsky, Ber. **23**, 1066; Kraut A. **212**, 254; Strache, Ber. **21**, 2359, 2364; Harries, A. **294**, 349; E. Fischer, Ber. **17**, 1799; Zellmann, A. **228**, 226.

4) Ssidorenko C. **1904** (II), 1024; **1907** (I) 399; Bewad, Ber., **39**, 1234 (1906 г.) C. **1907** г. (I) 231; Demjanow, Ber., **40**, 245 (1907).

5) Ciamician, Ber., **22**, 1970, 3178; **23**, 1970; Angeli, Ber., **23**, 1357.

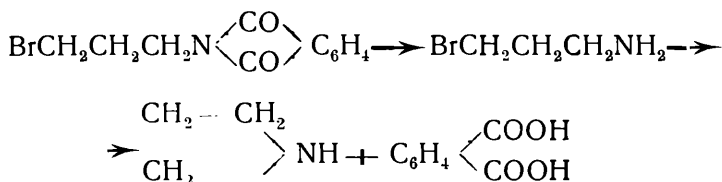
6) Tafel, Ber., **22**, 1858, **23**, 1545; Günter, Ber., **28**, 379.

7) Kohn, M. **23**, 1⁴ (1902).

8) Ladenburg, Ber., **18**, 2957; **19** 780; Phookau, Ber., **25**, 2253; Franke, M. **23**, 877 (1902).

требуется при синтезе, легко может быть регенерирован до 60—65%. Весь синтез технически легко и просто осуществляется и приводит к хорошему продукту с отличным выходом.

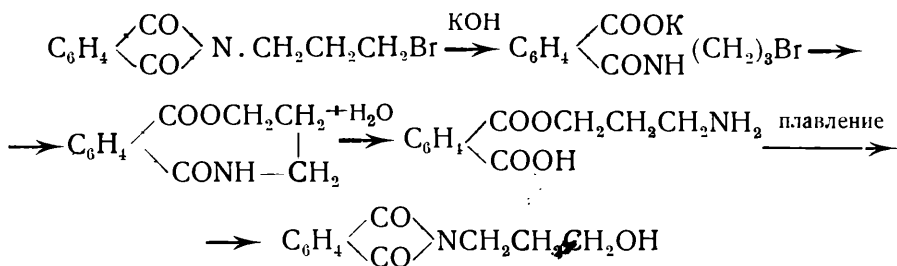
Обнаружив легкую омыляемость едкими щелочами дифталиimidного производного вплоть до диамина, я попытался обмылить монофталимидное замещенное, именно γ -бром-пропилфталимид, надеясь получить триметиленимин по уравнению:



Разложение пошло иначе, образовался оксипропиламин с выходом до 90%. Обобщив эту реакцию, мне удалось разработать удобную методику получения первичных оксиаминов, ранее мало доступных. Мною были получены оксиэтиламин, 1—4 оксипропиламин и 1—5 оксипентаметиленамин (еще неизвестный в литературе).

Выходы во всех случаях очень хорошие до 80—90% без всяких сторонних примесей. Способ оказался и технически очень удобным.

Действие щелочи на Br-монофталимидные производные изучалось в свое время весьма подробно Габриелем¹⁾. Но и здесь, как и при диаминах, Габриель не доводил реакцию до конца, оставив внимание, главным образом, на механизме реакции. Зато промежуточные стадии этой реакции были изучены с присущим Габриелю изяществом и четкостью. Вот ряд уравнений Габриеля:



Изучение реакции показало, что промежуточные продукты довольно стойки по отношению к щелочи, даже к крепким растворам и при нагревании. Габриель пользовался алкогольной дву-нормальной щелочью, реакцию вел в спиртовом растворе при непродолжительном нагревании, продукты реакции выделял или эфиром, или уксусной кислотой, или просто упариванием части спирта (кристаллизация). В отличие от Габриеля я проводил реакцию более грубо, стремясь

1) Ber. **38** (II), 2389 (1905).

достигнуть полного омыления. Как и при диаминах щелочная жидкость, полученная от обработки бром-монофталимидного производного водным раствором щелочи, отгонялась досуха. В этих условиях реакция проходила до конца, аминспирт получался гладко, чисто и с хорошим выходом.

Через бром-монофталимидные замещенные синтезировал аминспирты и Габриель¹⁾. Но вместо щелочи он употреблял серную кислоту; при этом пользовался высокой температурой и давлением (запаянные трубки). В условиях Габриеля аминспирт получался с малым выходом; кроме того, очистка его представляла довольно большие затруднения.

Методика предлагаемая мною чрезвычайно проста. При наличии достаточного количества дибромиды и фталимидкалия, при налаженной (весьма простой) аппаратуре в два — три дня можно заготовить любые количества любого первичного оксиамины высокой чистоты. Реакция идет с образованием исключительно первичного оксиамины, что выгодно отличает фталимидную методику от прочих методик известных в литературе. При обычном методе, — действии аммиака на галоидгидрины²⁾, — кроме первичных оксиаминов образуются вторичные и третичные, что значительно осложняет все операции. Та же картина наблюдается при действии аммиака на органические окиси³⁾. Несколько лучше метод Анри (Henry)⁴⁾ восстановление нитро- и нитриллакголей цинком и соляную кислоту, а также металлическим натрием в алкогольном растворе. К сожалению, Анри не указывает выходов. Кроме того, затруднительно в техническом отношении получение оксинитросоединений.

В литературе известен еще ряд более частых случаев образования оксиаминов. Но о них, как не представляющих технического интереса, я говорить не стану. Упомяну лишь, что аминоалкоголи получают, например, при восстановлении металлическим натрием в алкогольном растворе эфиров аминокислот⁵⁾; при действии серной кислоты на ненасыщенные амины, как аллиламин, с присоединением воды⁶⁾; при действии на р-толуолсульфотриметиленимид серной кислоты⁷⁾ (25%) при 170 — 180° в запаянных трубках и ряд других случаев.

1) Ber. **21**, 2671 (1888).

2) Würtz A. **121**, 228; Morlog, Ber., **13**, 222; Eadenburg, Ber. **14**, 1877, 2406; Berend, Ber. **17**, 511, Knorr, Ber., **22**, 2088; **30**, 909, 916, 918; Fournalau, C. r. **138**, 766.

3) Würtz A, **114**, 51; **121**, 227; Knorr, Ber., **30**, 909; Krassusky, l. pr. (2), 77, 87, 93.

4) Ber., **33**, 3169.

5) Coult, C. r. 145, 126.

6) Ber., **16**, 532.

7) Howard u. Marckwald, Ber., 32 (2) 2031.

Экспериментальная часть.

I. ДИАМИНЫ.

Методика получения диаминов складывается из следующих стадий:

- 1) получение фталимидкалия из фталимида;
- 2) конденсация фталимидкалия с дибромидом соответствующего углеводорода;
- 3) разложение дифталимидного производного раствором едкого кали;
- 4) получение хлористоводородной соли диамина;
- 5) получение свободного диамина.

А. Этилендиамин.

1. Получение фталимидкалия из фталимида.

50 г фталимида растворяют в одном литре 96% этилового спирта (в колбе с обратным холодильником на водяной бане). К горячему раствору фталимида приливают при перетряхивании спиртовой раствор едкого кали (23 г КОН в 150 см³ 96% спирта). Спиртовой раствор едкого кали предварительно отфильтровывается от нерастворившегося K₂CO₃ (через асбест). Тотчас по прибавлении едкой щелочи выпадает кристаллический осадок фталимидкалия (чешуйки). Чтобы предохранить фталимидкалия от омыления, горячий раствор быстро охлаждают током холодной воды. Затем тотчас отфильтровывают (отсасывание). Фталимидкалий промывается небольшим количеством спирта и сушится на воздухе. Выход 50—55 г, т.е. около 85% от теории. Спирт легко регенерируется.

2. Конденсация фталимидкалия с бромистым этиленом (по Габриелю).

92 г (1/2 мол.) фталимидкалия измельчают в ступке в порошок; после измельчения помещают в круглодонную колбу (около 500 см³), соединенную с обратным холодильником, и обливают 47 г (1/4 мол.) бромистого этилена. Колбу помещают в масляную баню, температуру которой держат около 160—170°. Первое время капельки бромистого этилена (кип. 131°) стекают с холодильника, но через 2—3 часа их уже незаметно. Вся масса несколько буреет и спекается. Через три часа полезно бывает охладить колбу, массу по возможности измельчить и вновь нагревать при 160—170° два—три часа. По охлаждении содержимое колбы обрабатывают 150—200 см³ воды на кипящей водяной бане. При этом растворяются образовавшийся при реакции KBг и не вступивший в реакцию фталимидкалий.

Нерастворившуюся часть отсасывают, промывают водой и сушат. Для окончательной очистки полезно бывает высушенное вещество обработать 100—150 см³ сероуглерода (на водяной бане с обратным холо-

дильником минут 20—30) для удаления возможной примеси бром-этиленфталимида. Этилендифталимид не растворяется в сероуглероде. Сероуглерод, конечно, регенерируется. Этилендифталимид отсасывается и сушится. Выход 65—70 г, что составит до 85% от теории. Этилендифталимид получается в виде серого порошка. Дальнейшей очистке не подвергается. При перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты образует длинные блестящие иглы, плавящиеся при 232°.

3. Разложение этилендифталимида водным раствором едкого кали.

64 г ($\frac{2}{10}$ мол.) этилендифталимида обливают в колбе закрытой пробкой водным раствором КОН (100—110 г КОН в 300 см³ воды) и оставляют стоять при комнатной температуре, изредка перебалтывая, до полного растворения этилендифталимида, что достигается обычно через двое суток. Разложение можно ускорить нагреванием на водяной бане (4—5 часов), но при нагревании частично идет более глубокое разложение этилендифталимида с образованием аммиака. Едкий натр также разлагает этилендифталимид, но значительно медленнее. По растворении этилендифталимида окрашенная в бурый цвет жидкость отгоняется досуха. Нагревание ведется на сетке. Гонится бесцветная резко щелочная жидкость с аминным запахом. В том случае, если разложение этилендифталимида прошло глубже и образовался аммиак, первые погоны, пахнущие аммиаком, отбрасываются. Содержание этилендиамин в этих погонах ничтожно, ибо гонится он только под конец перегонки, когда концентрация едкого кали в жидкости сильно поднимается. Чтобы отогнать остатки этилендиамин, к охладившемуся сухому остатку в колбе приливают 100 см³ воды и вновь отгоняют досуха. Соединенные бесцветные дестилляты точно нейтрализуют разбавленную соляную кислотой (примерно 34 см³ HCl (1,19) в 100 см³ воды).

4. Получение хлористоводородной соли этилендиамин.

Нейтрализованный соляной кислотой водный раствор этилендиамин упаривается на водяной бане примерно до 100—150 см³, после чего отфильтровывается от выделившихся буроватых хлопьев и вновь упаривается до начала кристаллизации (примерно до 50—60 см³). При прибавлении к горячему раствору 30 см³ спирта тотчас начинается быстрая кристаллизация хлористоводородной соли этилендиамин в совершенно чистом виде. По охлаждении кристаллы отсасываются, промываются спиртом и сушатся (на воздухе). Выход около 15 г. Маточный раствор вновь упаривается до начала кристаллизации, вновь осаждаются 25 см³ спирта. Выход вполне чистых белоснежных кристаллов около 10 г. Всего получается до 25 г хлористоводородного этилендиамин, что составляет около 95% от теории (на этилендифталимид).

5. Выделение свободного этилендиамина ¹⁾.

10 вес. ч. HCl — этилендиамина перетирают с теоретическим количеством сухого едкого натра (небольшой избыток), что составит 7,5 вес. ч. Вся масса разжижается. К получившейся кашеце прибавляют такое количество натронной извести (10 — 12 в. ч.), сколько требуется, чтобы массу можно было внести в реторту или в Вюрцевскую колбу. Реторту нагревают на голом пламени; при этом быстро и легко отгоняется свободный этилендиамин. В виду сильной гигроскопичности едкого натра и натронной извести этилендиамин получается с примесью влаги. Чтобы избавиться от влаги сырой этилендиамин сушат сплавленным едким кали; затем перегоняют; этилендиамин получается в виде гидратной формы. Выход 5,0 — 5,5 вес. ч., что составит около 85 — 90% от теории. Этилендиамин-гидрат-(NH₂CH₂CH₂NH₂) H₂O кипит около 118°.

Анализ хлороплатината этилендиамина:

Навеска 0,3492 г; Pt — 0,1452 г; навеска 0,3042 г; Pt — 0,1266 г;
 (C₂H₈N₂) H₂PtCl₆ Вычислено: % Pt — 41,53;
 Найдено: „ — 41,52 и 41,62.

6. Использование побочных продуктов реакции.

а) Регенерирование фталимида. Сухой остаток в колбе после отгонки этилендиамина из щелочной жидкости (см. п. 3) представляет собою калиевую соль фталевой кислоты и свободную щелочь. Остаток этот растворяют в воде, отфильтровывают и осаждают фталевую кислоту избытком технической соляной кислоты. Фталевую кислоту отфильтровывают и промывают водой. Выход до 60 г.

60 г фталевой кислоты обливают 160 см³ 25% водного аммиака и упаривают на водяной бане в фарфоровой чашке досуха. Сухой остаток аммиачной соли фталевой кислоты переносят в объемистую круглодонную колбу (до 500 см³), колбу соединяют с нисходящим холодильником и негревают на сетке. При этом отгоняется вода и аммиак, образующийся фталимид расплавляется. Нагревание ведут до полного плавления всей массы, что достигается обычно в один час. Жидкую массу выливают в металлическую плоскодонную чашку и тотчас покрывают ее листом пергамента или крышкой (фталимид летит). Реакцию ведут под тягой. После охлаждения фталимид вынимают из чашки и растирают в ступке в порошок. Выход до 45 г.

в) Получение хим. чистого КВг. Водный раствор, который получился при обработке водою продукта взаимодействия бромистого этилена с фталимидкалием (см. п. 2) содержит КВг и в качестве примеси органическое вещество. Он окрашен в бурый цвет. Раствор упаривают досуха, остаток прокаливают до обугливания органического вещества, затем растворяют его в воде и отфильтровывают от выделившегося угля; из полученного фильтрата путем упаривания получают

¹⁾ F. Meyer, A. **212**, 254; A. Hofmann. Ber., **4**, 666; Seelig, Ber., **23**, 2972.

вполне чистый КВг. На 100 г хлористоводородного этилендиаминна получается до 200 г химически чистого КВг.

В. Триметилендиамин (1 — 3 — диамино-пропан) и пентаметилендиамин (1 — 5 — диаминопентан).

Методика получения та же, что и при этилендиамина. В подробности вдаваться не буду. Отмечу лишь весовые отношения между входящими в реакцию веществами.

1. Конденсация фталимидкалия с Вг-триметиленом и пентаметиленом. 92 г ($1/2$ мол.) фталимидкалия и 46 г ($1/4$ мол.) Вг-триметилена.

Для пентаметилендиаминна = 92 г фталимидкалия и 50 г ($1/4$ мол.) Вг-пентаметилена.

Нагревание на масляной бане при 190 — 200°. Продукт реакции очищается от примесей последовательным кипячением с водою и спиртом, при этом удаляются КВг и бром триметилен (пентаметилен) — фталимид.

2) Разложение триметилен- и пентаметилен-дифталимида едким кали. Для триметилендифталимида = 67 г ($2/10$ мол.) триметилендифталимида и 100 г (двойное количество от теории) едкого кали в 250 — 300 см³ воды. Для пентаметилендифталимида = 72 г ($2/10$ мол.) пентаметилендифталимида и 110 г едкого кали в 300 см³ воды.

При комнатной температуре реакция протекает в 2 — 3 суток. При нагревании на водяной бане 4 — 6 час. Отгонка диаминов в тех же условиях, что и этилендиаминна.

3) Получение хлористоводородной соли триметилен- и пентаметилендиаминна. Условия те же, что и при этилендиамина. Для нейтрализации водного раствора как триметилендиаминна, так и пентаметилендиаминна требуется примерно 36,5 см³ НСl (1,19), разбавленной 100 см³ воды. Выделение соли производится спиртом после упаривания водного раствора. Солянокислый пентаметилендиамин, как соль более гигроскопичная и более легко растворимая в водном алкоголе, труднее выделяется. Требуется большее упаривание водного раствора хлористоводородной соли. Выходы близкие к теории. В свободном виде триметилендиамин и пентаметилендиамин получают аналогично свободному этилендиамину. Триметилендиамин кипит 135 — 136°, пентаметилендиамин — 178 — 180°.

Анализ хлороплатината:

$C_3H_{10}N_2H_2PtCl_6$	Нав. 0,2497 г; Pt — 1004 г; нав. 0,3500 г — 0,1409 г
	Выч. — $0/0Pt$ — 40,29
	Найдено — 40,21 и 40,26 ^{0/0}
$C_5H_{14}N_2H_2PtCl_6$	Нав. 0,2594; Pt — 0,0986 г; нав. 0,3630 г — 0,1384 г
	Выч. — $0/0Pt$ — 38,09 ^{0/0}
	Найдено „ 38,01 и 38,12 ^{0/0} .

II. АМИНОАЛКОГОЛИ.

При описании синтеза аминокспиртов по фталимидному методу я несколько подробно остановлюсь на γ -оксипропиламин, как на примере, на котором была разработана вся методика. Далее, более кратко опишу получение оксиэтиламина, как применение методики к хорошо известным оксиаминам, и, наконец, остановлюсь на синтезе 5-оксипентаметиленамин, поскольку этот аминокспирт неизвестен в литературе.

 γ -оксипропиламин.

Синтез слагается из двух стадий: 1) получение бром-триметиленфталимида и 2) разложение бром-триметиленфталимида едким кали.

1) Получение бром-триметиленфталимида (по Габриелю) ¹⁾.

70 г фталимидкалия и 210 г триметиленбромида нагревают в круглодонной колбе на масляной бане при температуре в $180 - 190^\circ$ в течение трех часов. Постепенно вся масса обращается в тягучую, однородную, белесоватую жидкость. По окончании реакции избыток бром-триметилена отгоняют с водяным паром (почти 120 г). В колбе остается масло, которое при охлаждении застывает в кристаллическую массу (около 103 г). Массу эту промывают водою и растворяют в 80 г см³ кипящего алкоголя. При охлаждении выделяются кристаллы, которые отсасывают и сушат на воздухе (83 г). Для удаления небольшой примеси триметилендифталимида кристаллическую массу извлекают в приборе Сокслета эфиром. Триметиленфталимид не растворяется в эфире (около 6 г). По отгонке эфира остается около 75 г чистого бромюра. Выход $75 - 80\%$ от теории (считая на фталимидкалия).

2) Разложение бром-триметиленфталимида едким кали.

60 г бром-триметиленфталимида обливают в круглодонной колбе водным раствором едкого кали (80 г КОН в 350 см³ воды) и нагревают на сетке (с обратным холодильником). Минут через двадцать — тридцать бромид нацело растворяется. Горячую жидкость тотчас подвергают перегонке с нисходящим холодильником. Первые 200 см³ отгоняют с дифлегматором. Гонится вода со слабо щелочной реакцией. Эту фракцию отбрасывают. Остальную жидкость отгоняют без дефлегматора досуха (около 150 см³); при этом аминокспирт почти нацело переходит в дистиллят. Чтобы выгнать остатки оксиамина, сухой остаток в колбе после охлаждения смачивают 40 см³ воды и вновь отгоняют досуха. Эту операцию повторяют еще раз. Вторичные погоны соединяют с основным.

¹⁾ Ber, **21** (II) 2671 (1888).

В общей сложности получается 230—250 см³ щелочной водной жидкости, содержащей весь оксиамин. Последней задачей является отделение оксиамина от воды, что достигается весьма легко путем простой дистилляции — аминоспирты с водяным паром не гонятся. Большую часть воды отгоняют (не быстро!) с дефлегматором (3—4 шарика). Температура держится все время около 100°. Остаток после удаления воды переносят в колбу Вюрца (или Клайзена) и перегоняют. Гонится чистый γ -оксипропиламин. При повторной перегонке температура сразу достигает 185—186° (испр.) и держится от первой до последней капли. Выход 13,5—14,0 г, что составит 80—85% от теории. Чтобы убедиться в чистоте препарата, был произведен полный анализ, определен показатель преломления, удельный вес и молекулярная рефракция. Кроме того, был получен и анализирован хлороплатинат.

I навеска	0,2095 г.	Получено	0,3692 г	CO ₂	0,2285 г
II "	0,3143 "	"	0,5544 "	"	0,3423 "
III "	0,1164 "	"	20,3 м ³	N (25,5° и 742,5 мм)	
C ₃ H ₉ NO	Вычислено	%C	— 48,00;	H	— 12,00;
	Найдено	I "	— 48,06;	"	— 12,12;
		II "	— 48,10;	"	— 12,10;
		III	—	—	— 18,84

Удельный вес: $d_4^{26,5}$ — 0,9824 (вес воды при 4° — 1,552; вес оксиамина при 26,5 — 1,5251); показатель преломления = $n_D^{26,5}$ — 1,4570. Молекулярная рефракция MR — 20,79; вычисленная — 21,00.

Хлороплатинат имеет вид чешуек, кристаллизуется из спирта при прибавлении эфира.

Навеска 0,3010; получено 0,1048 г Pt

(C ₃ H ₉ NO) ₂ H ₂ PtCl ₆	Вычислено	%Pt	— 34,85
	Найдено	"	— 34,82

Оксиэтиламин.

1. *Получение Вг-этиленфталимида* (по Габриелю). Вг-этиленфталимид получался аналогично Вг-триметиленфталимиду.

60 г фталимидкалия нагревались с 170 г бромистого этилена на масляной бане при 150° в течение трех часов; избыток Вг-этилена отгонялся с водяным паром; выделившиеся кристаллы Вг-этиленфталимида перекристаллизовывались из спирта; для окончательной очистки Вг-этиленфталимид растворялся при нагревании в сероуглероде, при этом небольшие примеси этилендифталимида оставались нерастворенными. По отгонке сероуглерода получалось до 60—65 г чистого бромюра. Выход 75—80% от теории.

2. *Разложение Вг-этиленфталимида едким кали*. Условия разложения Вг-этиленфталимида те же, что и при оксипропилаmine. На 60 г Вг-этиленфталимида берут 75 г КОН (в 300 см³ воды). Жидкость нагревают на сетке до полного растворения бромюда (30—40 минут). Условия выделения свободного оксиэтиламина из

щелочной жидкости совершенно одинаковы с условиями выделения свободного оксипропиламина. Оксипропиламин получается вполне чистым с температурой кипения 171—172°. Выход из 60 г Вг-этиленфталмида 11,5 г оксиамины, что составит 80% от теории.

I навеска	0,2500 г	получено	0,3616 г H ₂ O;	0,2585 г
II "	0,1123 г	"	23 см ³ N (20,0° и 750 мм)	
C ₂ H ₇ NO	Вычислено	%C — 39,34;	%H — 11,48;	%N — 22,95
Найдено I	"	— 39,44;	" — 11,49;	
II	—	—	—	— 23,00

Удельный вес: $d_4^{27,0}$ — 1,0111 (вес воды при 4° — 1,012; вес оксипропиламина при 27,0° — 1,0233).

Показатель преломления = $n_d^{27,0}$ — 1,4508.

Молекулярная рефракция MR — 16,26; вычисленное 16,38.

Хлороплатинат имеет вид чешуек, кристаллизуется из спирта по прибавлении эфира.

Навеска	0,1700 г;	получено	0,0623 г Pt
(C ₂ H ₇ NO) ₂ H ₂ PtCl ₆	Вычислено	%Pt — 36,69	
Найдено	"	— 36,65.	

1 — 5-оксипентаметиленамин.
(Совместно с М. А. Лисицыным).

1. Получение Вг-пентаметиленфталмида из фталимидкалия и 1—5-дибромпентана.

1—5-дибромпентан синтезировался по Брауну (Braun)¹⁾ из бензоилпиперидина и пятибромистого фосфора.

1—5-дибромпентан и фталимидкалия смешиваются в отношении 130:32 и нагреваются в колбе с обратным холодильником на масляной бане в течение трех часов при 190—195° при частом перебалтывании. По окончании реакции избыток дибромиды отгоняется с водяным паром (85 г); в колбе остается густое тяжелое масло. Верхний водный слой сливается, а масло растворяется на холоду в эфире. Нерастворившийся остаток (около 5 г) отфильтровывается (пентаметилендифталимид). После сушки прокаленным Na₂SO₄ эфир отгоняется. Остается буроватое густое масло (около 45 г), которое, несмотря на охлаждение, не закристаллизовывается. Дальнейшей очистке Вг-пентаметиленфталимид не подвергался. Выход сырого продукта около 80% от теории.

2. Разложение Вг-пентаметиленфталмида едким кали.

30 г сырого Вг-пентаметиленфталмида нагреваются с водным раствором едкого кали (35 г КОН в 180 см³ воды) в колбе с обратным холодильником до кипения. Через 40—50 минут бромид нацело рас-

творяется. Затем следует отгонка (с дефлегматором) воды и, наконец, перегонка оксиамина (в условиях, аналогичных оксипропиламину и окси-этиламину). Температура кипения 221,0—222,0° (испр). Выход около 6 г, что составит 55—60⁰/₀ от теории. Более низкий выход по сравнению с оксипропиламином и оксиэтиламином объясняется меньшей чистотой исходного материала (Вг-пентаметилентфалимида).

1-5-оксипентиметилентфалимид представляет собою бесцветную густую жидкость (вроде глицерина) со слабым аминным запахом, при хранении застывающую в кристаллическую массу с температурой плавления 26,0°. Оксипентаметиленамин жадно поглощает из воздуха воду и СО₂. С водой и алкоголем смешивается во всех отношениях. Очень мало растворим в бензоле и эфире.

I навеска	0,1720 г;	получено	0,3661;	СО ₂ ;	0,1370 г Н ₂ О
II навеска	0,1520 г;	"	18,5 см ³	N (18,0° и 744 мм)	
С ₅ Н ₁₃ N	вычислено	%C — 58,25;	%H — 12,62;	%N — 13,60	
Найдено I	"	— 58,07;	" — 12,63		
II	—	—	" — 13,70		

Удельный вес = $d_4^{17} = 0,9488$ (вес воды при 4° — 0,9417 г; вес оксиамина при 17,0° — 0,8934 г).

Показатель преломления: $n_d^{17} = 1,4618$.

Молекулярная рефракция: MR — 29,85; вычисленная — 30,24.

Хлороплатинат имеет вид чешуеек, кристаллизующихся из спирта по прибавлении эфира. Температура плавления 180,0°.

Навеска	0,2500 г;	получено	0,0793 г Pt
(С ₅ Н ₁₃ NO) ₂ O ₂ PtHCl ₆	Вычислено	%Pt — 31,69	
Найдено	"	— 31,72	

Diamine und Amino-Alkohole.

N. Putohin.

1. Kurze Uebersicht der Darstellungsmethoden von Diaminen und Amino-Alkohole.

2. Beschreibung der ausgearbeiteten Methode der Darstellung von Diaminen durch Zersetzung der Diphtalimid-Derivaten mit Konzentrierter Alkalilauge.

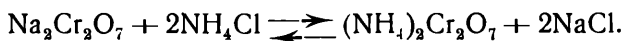
3. Beschreibung der ausgearbeiteten Methode der Darstellung von Amino-Alkohole durch Zersetzung der Monophthalimid-Brom-Derivaten mit Konzentrierter Alkalilauge.

4. Beschreibung der e-oxy-n-amylamins, welches in der Literatur noch nicht beschrieben ist.

О получении химически чистого бихромата аммония.

Я. И. Герасимов.

Мне было предложено проф. А. В. Раковским ¹⁾ использовать для получения химически чистого бихромата аммония реакцию обменного разложения:



По аналогии с реакцией: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KCl}$, изученной Робертсоном ²⁾, вышеуказанную реакцию легко провести слева направо почти сполна и получить таким образом бихромат аммония способом, несравненно более дешевым, чем обычный лабораторный способ (нейтрализация хромового ангидрида аммиаком).

Растворы эквивалентных количеств натриевого хромпика (70—80%) и чистого нашатыря в большом количестве воды (напр., 346 г $\text{NH}_4\text{Cl} + 1400$ г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3$ л воды) смешивались и выпаривались на водяной бане при выделении NaCl до выпадения в охлаждаемой пробе обильного осадка бихромата; NaCl отфильтровывался из горячего раствора, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — из охлажденного фильтрата. NaCl промывался 2—3 раза до светло-желтого цвета, бихромат — 1 раз. Фильтрат с промывными водами подвергался тем же операциям 6—8 раз. Значительны по величине лишь первые 4 порции. Кристаллический вид бихромата меняется от моноклинических призм к светло-оранжевым чешуйкам последних порций.

Сушка перекристаллизованной соли велась при 100°, 70° и 40—50°. При 100° постоянный вес не достигнут: после быстрого уменьшения веса наблюдалась незначительная постоянная убыль (в течение 12 часов — 0,1%; по 0,008—0,011% за 2 часа). При 70° приблизительно то же явление, при 40—50° через 3—4 часа достигнут постоянный вес, не убывавший над серной кислотой.

¹⁾ В Лаборатории ИРЕА Вл. Вл. Полянским были разработаны детальные методики получения бихромата и монохромата аммония; эти методики были использованы в производстве ИРЕА. В. В. Полянский нашел, что, исходя из обменной реакции, нельзя получить 100%-го бихромата аммония, монохромат же аммония может быть получен вполне химически чист. Предстояло выяснить, почему не может быть получен с помощью обменной реакции 100%-ый бихромат аммония; разработка этой темы была поручена Я. И. Герасимову.

А. Раковский.

²⁾ J. Robertson. Journ. Soc. Ch. Ind 43, № 47.

В полученном бихромате определялось содержание CrO_3 и NH_3 . CrO_3 определялся иодометрически, NH_3 — отгонкой в титрованную серную кислоту. Получены №№ 1 и 2 (см. таблицу). Кроме недостаточной чистоты соли, заметен избыток хромового ангидрида над аммиаком. Возможно, что аммиак улетает при длительном выпаривании, в течение которого ясно заметен запах аммиака. Гидролиз разбавленных растворов бихромата аммония по Науманну и Рюккеру ¹⁾ достигает 2—4%. Однако, перекристаллизация образцов 1—2 с прибавлением аммиака в количествах, равных $\frac{1}{2}$ и 1 и 2 недостающего, не улучшила бихромата (см. №№ 3—5).

Можно предположить, что бихромат аммония разлагается в растворе при длительном нагревании, с образованием продукта, растворимого в воде и сопутствующего бихромату при перекристаллизациях.

По литературным данным ²⁾, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ устойчив при 100°, выше 180° медленно разлагается, при 190° раскаливается и с выделением газов и вспучиванием разлагается, оставляя зеленый Cr_2O_3 . При медленном разложении выделяет азот и дает темные продукты типа $m\text{Cr}_2\text{O}_3$ $n\text{CrO}_3$ + вода, иногда и аммиак (при неполном разложении). Эти продукты, так называемые хромихроматы, обычно нерастворимы, разлагаются щелочами на $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и K_2CrO_4 , иногда устойчивы к щелочам.

Сходные комплексы могут образоваться и в растворах путем восстановления растворов CrO_3 иодистым калием, растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окисью азота, гипосульфитом, серой, спиртом и др., путем взаимодействия Cr^{III} и CrO_4^{II} ; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и CrO_3 ; такие комплексы нерастворимы, разлагаются горячей водой и щелочами.

В растворе бихромата аммония при повышенной температуре может происходить окисление аммиака хромовой кислотой с выделением N_2 ; образующийся низший окисел хрома соединяется с ионом хромовой кислоты в комплексный окисел типа хромихромата; этот последний может быть растворим в присутствии NH_4 . Заметим, что Weinland и Mergenthaler ³⁾ получили нерастворимую соль $[\text{Fe}^{III}(\text{CrO}_4)_2]\text{NH}_4$ при взаимодействии $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Между тем, по моим наблюдениям при взаимодействии $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ никакого осадка не образуется.

На основании изложенных фактов и предположения о растворимом комплексе можно построить схему разложения бихромата аммония, объясняющую недостаток для аммиака больший в 2—4 раза, чем для CrO_3 .

Является вопрос, нельзя ли путем длительного кипячения растворов бихромата аммония с примесью гипотетического комплекса провести разложение дальше, разрушить растворимый комплекс и освободить от него бихромат аммония.

Были подвергнуты кипячению растворы бихромата аммония I—III (см. таблицу II). Сейчас же начал выпадать мелкий осадок в виде мути

¹⁾ Naumann u. Rücker. Journ. f. prakt. Chem. [2], **74**, 249 (1906).

²⁾ Hooton, Proc. Chem. Soc. **24**, 27 (1908; Ball, ib., **24**, 136, 198 (1908); Journ. Chem. Soc. **95**, 87—93.

³⁾ Ver. **57**, 776 (1924).

темно-коричневого цвета, через несколько часов его количество перестало увеличиваться. Раствор, отфильтрованный от мути, при вторичном кратковременном кипячении не выделял ее. Раствор соли, выкристаллизованной из прокипяченного раствора (11), выделял значительно меньшее количество мути. Осадок сушился при 100° до постоянного веса.

I	10 ⁰ / ₀	раствор	кипятился	25	часов.	Осадок	=	0,1 ⁰ / ₀
{ II	20 ⁰ / ₀	"	"	51	"	"	"	0,3 ⁰ / ₀
III	33 ⁰ / ₀	"	"	47	"	"	"	0,06 ⁰ / ₀

Осадок I растворен в крепкой серной кислоте и дал мутный коллоидный раствор.

Осадок II разложен щелочью (10⁰/₀) при нагревании на водяной бане, нагрет с избытком NH₄Cl; определены Cr₂O₃ и CrO₃ в растворе.

Осадок III разложен щелочью, все растворено в крепкой соляной кислоте, гидрат окиси хрома осажден аммиаком, определены Cr₂O₃ и CrO₃.

Состав осадка	Cr ₂ O ₃	CrO ₃	x
II	48 ⁰ / ₀	12 ⁰ / ₀	30 ⁰ / ₀
III	68 ⁰ / ₀	5 ⁰ / ₀	27 ⁰ / ₀

В осадке содержится еще что то, кроме окислов хрома; может быть аммиак, как у Ball'a при сухом разложении. Относительные количества окислов хрома очень различны для двух образцов, первый, приблизительно, соответствует формуле 5Cr₂O₃·2CrO₃, мало вероятной; нужно думать, что выпадающий осадок разлагается горячей водой при дальнейшем кипячении и беднеет хромовым ангидридом. Более точное исследование осадка невозможно до нахождения способа его получения в больших количествах.

Следует отметить, что выпала лишь небольшая часть комплекса, (больше всего в 20⁰/₀ растворе) и что бихромат аммония продолжал разлагаться.

После неудачной попытки получить 100⁰/₀-й бихромат аммония посредством обменного разложения был применен более надежный, хотя и более дорогой способ нейтрализации. Из диаграммы равновесия системы CrO₃ + NH₃ + H₂O, данной Sch ge i n e t a k e r s'o m¹⁾ взят раствор, дающий при выпаривании (NH₄)₂Cr₂O₇ и содержащий 25, 29 г CrO₃ 4,34 г NH₃ + 70,37 г H₂O, количество воды уменьшено вдвое, т.е. получался при нейтрализации пересыщенный раствор бихромата. Нейтрализация велась путем приливания концентрированного аммиака к раствору CrO₃²⁾. Во избежание нагревания применялось сильное охлаждение и медленная нейтрализация. Предварительные опыты с малыми количествами дали образцы 7—8 (см. табл. I). При получении большого количества получен однако № 9; очевидно, осадок начал выпадать раньше, чем было прилито достаточное количество аммиака и выпало небольшое количество трихромата. Перекристаллизация с прибавлением недостающего количества аммиака дала № 10. Чтобы не допустить преждевременного осаждения, была проведена быстрая ней-

1) Zeit. phys. Chem. **55**, 71 (1906).

2) CrO₃ получался по способу Zettnow—ИРЕА.

трализация, вызвавшая значительное нагревание—№ 11. Здесь заметно разложение и недостаток аммиака. При перекристаллизации, однако, получается улучшение: № 12. Чтобы избежать и преждевременного осаждения, и нагревания, нейтрализация проведена в удвоенном количестве воды; некоторое количество осадка все же выпадало до конца, раствор выпаривался при температуре 50°—№№ 13 и 14. Лучшие результаты получены при нейтрализации в тройном количестве воды и последующем выпаривании ниже 50°—№№ 15—17. Последний способ (1 г $\text{CrO}_3 + 1 \text{ см}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$ (20%-го) + 4 $\text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$) следует признать наилучшим.

З а к л ю ч е н и е.

1. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, получающийся при обменном разложении, не чист и содержит слишком мало NH_3 .
2. На основании свойств $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ можно составить схему разложения его в растворе, с образованием хромихромата.
3. При кипячении раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ выделяется осадок типа хромихромата; бихромат при этом не освобождается от примеси.
4. Лучший способ получения бихромата аммония путем нейтрализации есть нейтрализация в ненасыщенном растворе и выпаривание раствора при температуре 50°.

Т а б л и ц а I.

Состав бихромата аммония, полученного различными способами.

№	Способ получения.	Содержание соли в ‰, вычисл. по анализам.		
		по CrO_3	по NH_3	
I. Обменное разложение: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{ NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{ NaCl}$				
1	Перекристаллизация	98,75	—	
2	„	99,35	97,7	
3	„ + 1/2 ч. NH_3	99,05	97,00	
4	„ + 1 ч. NH_3	99,57	98,39	
5	„ 2 ч. NH_3	99,01	98,5	
II. Нейтрализация: $2 \text{ CrO}_3 + 2 \text{ NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$				
7	В малых количествах {	с охлаждением	99,98	99,83
8		без охлаждения	99,99	99,88
9	Большие количества {	С охлаждением	101,35	98,8
10		Перекристаллизация предыдущего с NH_3	100,07	100,37
11		Быстрая нейтрализация	99,88	99,77
12		Перекристаллизация предыдущего	100,10	99,9
13		Нейтрал. в двойном колич. воды и выпаривание	99,96	—
14		Перекристаллизация предыдущего	100,0	100,0
15		В тройном колич. воды и выпаривание I	99,93	99,93
16	„ „ „ „ „ „ II	99,77	99,82	
17	„ „ „ „ „ „ III	100,03	100,0	

Таблица II.

Бихромат аммония до и после кипячения его раствора.

	Бихромат аммония до кипячения. % содержание соли, вычисленное по		Бихромат аммония после кипячения. % содержание соли, вычисленное по	
	CrO ₃	NH ₃	CrO ₃	NH ₃
II	99,1	98	98,9	—
III	99,36	97,70	99,11	96,8

Preparierung des chemisch reinen Ammoniumbichromats.

I. Gerassimow.

1) Es wurden die Bedingungen der Preparierung von 100% Ammoniumbichromats vermittelt Neutralisierung des Chromangidrids durch Ammoniak ausgearbeitet.

2) Infolge der Reaktion $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaCl}$ bekommt man Ammoniumbichromat mit einem Gehalt von 98,3% bis 99,6% der wirkenden Substanz.

3) Bei Kochen der Bichromatammoniumlösungen, die man vermittelt der Ersatzreaktion bekommen hat, wird eine unbedeutende Menge der Komplexverbindung CrO₃, Cr₃O₃ u. NH₄ ausgeschieden.

Об определении селена в серной кислоте.

Ц. Райхинштейн.

Нами было предпринято детальное изучение реакции Драгендорфа с целью решения вопроса о возможности применить ее для колориметрического определения селена в серной кислоте ¹⁾. Литературные данные об этой реакции сильно расходятся, — так, например, Шлагдекауфен и Пагель ²⁾, Шмидт ³⁾ и др. рекомендуют ее для качественного открытия селена в серной кислоте, — с другой стороны Орлов ⁴⁾, Жув ⁵⁾ и Сергеев ⁶⁾ в своих работах высказываются о ней отрицательно.

Реакция эта, состоящая в появлении изумрудно-зеленой окраски, быстро переходящей в синий и при более продолжительном стоянии в оливковый и затем бурый цвет, при действии кодеин-фосфата на раствор селенистой кислоты в серной кислоте, в зависимости от условий реакции обладает различной чувствительностью. Опыты, устанавливающие влияние концентрации серной кислоты на эту реакцию, показали, что реакция дает хорошие результаты только в концентрированной серной кислоте; в более разбавленных растворах окраска появляется не сразу, менее интенсивна и быстрее буреет. В следующей таблице приводятся результаты этих опытов.

Т а б л и ц а I.

Удельный вес H ₂ SO ₄	Концентрация H ₂ SO ₄	Концентрация SeO ₂	
1,840	98,72 ⁰ / ₁₀₀	0,01 ⁰ / ₁₀₀	} окраска появляется сразу
1,775	84,02	0,01	
1,720	78,92	0,01	
1,680	75,50	0,01	
1,633	71,55	0,01	
1,582	67,12	0,01	} после некоторого стояния
1,570	66,09	0,01	} через ночь
1,560	65,20	0,01	
1,500	59,70	0,01	} не появляется

¹⁾ Часть опытов была проделана под руководством автора ст-кой Иван.-Возн. Политехн. Института Т. В. Емельяновой.

²⁾ Sch l a g h a u f f e n u. P a g e l. Journal de Pharm. et de Chimie [6], II, 261 (1900).

³⁾ S c h m i d t. Arch. de Pharm., **252**, 161—65.

⁴⁾ O r l o w, Chemiker Zeitung, **25** (1901), 66.

⁵⁾ Y o u v e. Bull. Soc. chim., **25**, 482.

⁶⁾ S e r g e j e w. Pharm. Ztg. f. Russland, **36**, 431.

Существенное значение для описываемой реакции имеет также способ прибавления кодеин-фосфата. Рекомендуемый Тредвелом¹⁾ способ прибавления свежеприготовленного раствора кодеин-фосфата в концентрированной H_2SO_4 не давал в наших опытах окраску с SeO_2 . Очевидно, что получающиеся при действии концентрированной H_2SO_4 на кодеин продукты конденсации и полимеризации²⁾ не реагируют с SeO_2 . Раствор кодеин-фосфата в алкоголе оказалось невозможным применять не только вследствие его малой растворимости в этом растворителе (1:261), но главным образом потому, что такой раствор дает с концентрированной H_2SO_4 и в отсутствие SeO_2 интенсивно сине-фиолетовое окрашивание. При действии раствора кодеин-фосфата в чистом хлороформе не получается никакого окрашивания вследствие ничтожной его растворимости (1:6620). Раствор кодеин-фосфата в хлороформе, который, как потом оказалось, содержал хлористый водород, вызывал появление оливковой окраски, бурящей при стоянии. Из данных таблицы I, очевидно, что разбавление серной кислоты до известных пределов не влияет существенно на окраску; это обстоятельство позволяет применять водный раствор кодеин-фосфата, чему способствует также его большая растворимость в воде (1:2,25)³⁾. В дальнейших наших опытах мы пользовались 4% раствором кодеин-фосфата в воде. Прибавление кодеин-фосфата в сухом виде, как рекомендует Шмидт⁴⁾ понижает чувствительность реакции, так, например, раствор H_2SeO_3 в H_2SO_4 , содержащий 0,0001% SeO_2 , при прибавлении 4 мг кодеин-фосфата в сухом виде не давал никакой окраски, а при прибавлении 0,1 см³ 4% раствора получалось хорошо заметное окрашивание, кроме того, таким образом избегается кропотливая работа точного отвешивания таких малых количеств, как 4 мг. Раствор кодеин-фосфата в воде сохраняется продолжительное время без изменения, — было сравнено действие свежеприготовленного раствора и раствора, простоявшего в течение месяца, — окраска получилась совершенно одинаковая при реакции с одним и тем же раствором SeO_2 . Кодеин-фосфат с чистой серной кислотой не дает никакого окрашивания в течение одного — двух дней, при более продолжительном стоянии растворы приобретают фиолетовые оттенки.

Применение реакции Драгендорфа для количественного определения SeO_2 в серной кислоте.

Опыты велись в градуированных пробирках с делениями на 0,1 см³ с пришлифованными пробками, емкостью в 30 см³. Пробирки помещались в штатив, в который вставлялось молочное стекло. Были приготовлены растворы H_2SeO_3 в концентрированной серной кислоте

¹⁾ Treadwell. Lehrbuch der analyt. chemie, Bd. I, 514.

²⁾ Beilstein. Handbuch d. organ. Chemie, 3-го изд. Т. III, 902.

³⁾ Данные о растворимости кодеин-фосфата взяты из „The Pharmacopoeia of the United States of America, p. 110; все они относятся к 25°C.

⁴⁾ Loc. cit.

с содержанием SeO_2 : 0,01%, 0,0075%, 0,0050%, 0,0025%, 0,001%, 0,00075%, 0,00050%, 0,00025%, 0,0001%, 0,00005%. Растворы с содержанием SeO_2 , большим чем 0,01%, дают слишком интенсивную, неудобную для сравнения окраску.

Для каждого опыта бралось 10 см³ раствора SeO_2 и 0,1 см³ раствора кодеин-фосфата. Раствор кодеин-фосфата прибавлялся из градуированной пипетки с делениями в 0,1 см³. Контрольными опытами было проверено, что точность такого способа прибавления при применяемой концентрации раствора является вполне удовлетворительной. После прибавления кодеин-фосфата содержимое пробирок тщательно перемешивалось. Получающаяся при перемешивании растворов зеленая окраска очень быстро переходит в синюю, а эта последняя сохраняется достаточно продолжительное время для сравнения и с растворами с вышеуказанными последовательно уменьшающимися концентрациями SeO_2 был получен постепенный переход от темно-синей до еле заметной голубой окраски.

С приготовленными таким образом стандартными растворами сравнивались растворы, полученные разбавлением более концентрированных, и совпадение получалось вполне хорошее.

Попутно было исследовано действие кодеин-фосфата на другие примеси, могущие встретиться в серной кислоте, как, например, железо и мышьяк.

Серная кислота, содержащая железо, дает с кодеин-фосфатом синее окрашивание несколько иного оттенка, чем селенистая кислота. В присутствии фосфорной кислоты чувствительность реакции заметно понижается. Предельная концентрация Fe, дающая еще еле заметное окрашивание, составляет 0,0015% (рассчитано на Fe). В присутствии одного см³ H_3PO_4 предельная концентрация составляет 0,0074% Fe.

Что касается мышьяка, то опыты, производившиеся с растворами K_3AsO_4 в концентрированной H_2SO_4 , дали следующие результаты.

Т а б л и ц а II.

Концентрация As_2O_5	Количество 4% ⁰ раств. кодеин-фосфата.	Окраска растворов
0,1%	0,1 см ³	бесцветный
1	0,1	еле заметный желтоватый оттенок
1	0,2	} грязноватый оттенок, при стоянии приобретают фиолетово-синюю окраску тем быстрее и интенсивнее, чем больше кодеин-фосфата
1	0,3	
1	0,4	
1	0,5	
2	0,1	
3	0,1	} бесцветный с грязноватым оттенком; при стоянии в течение суток и больше приобретают фиолетовый цвет
5	0,1	
6	0,1	
6	0,5	через малый промежуток времени появляется синяя окраска

Как видно из приведенной таблицы, чувствительность реакции As_2O_5 с кодеин-фосфатом настолько ничтожна, что на определение Se в H_2SO_4 не влияет присутствие As_2O_5 .

Из всего вышесказанного следует, что реакция Драгендорфа не только позволяет количественно определять малые количества SeO_2 в H_2SO_4 , но является самым чувствительным из всех колориметрических методов, предложенных до сих пор для данной цели ¹⁾.

В случае присутствия железа в испытуемой серной кислоте в количестве большем, чем 0,0015%, к стандартным растворам прибавляется предварительно определенное содержание железа.

Следует упомянуть здесь, что селен в концентрированной серной кислоте присутствует только в виде селенистой кислоты: селеновая кислота не образуется в условиях сернокислотного производства, а Se, растворяющийся в более разбавленной кислоте, в кислоте выше 96,5% переходит в SeO_2 ²⁾.

В заключение считаю своим долгом выразить свою признательность проф. А. В. Раковскому за содействие в выборе темы и за весьма ценные советы.

Bestimmung des selens in schwefelsäure.

Z. Raichinsein.

Es wurde die Reaktion Dragendorfs zum Zwecke der Bestimmung von Selen in Schwefelsäure studiert und die Bedingungen der quantitativen Bestimmung des Selens ausgearbeitet.

¹⁾ Мейер и Гарн предлагают способ определения SeO_2 , основанный на колориметрическом определении иода, выделяющегося при действии SeO_2 на HI; чтобы избежать при этом коагуляции Se, они применяют в качестве защитного коллоида гуммиарабик; чувствительность метода 0,002%. Zeit. f. analyt. Chem., **53**, 29 (1914).

²⁾ Gmelin-Kraut, I, 882.

Об определении серной кислоты в присутствии хромовой.

Д. Тарасенков.

Обычный метод определения серной кислоты путем осаждения хлористым барием при подкислении соляной кислотой в присутствии хромовой дает неправильные результаты. По предложению проф. А. В. Раковского мною было предпринято изучение этого вопроса.

Мною был поставлен ряд опытов, в которых брались заведомо определенные количества SO_3 и CrO_3 в различных соотношениях. Осаждение производилось в сернокислом растворе в объеме около 300 см^3 при температуре кипения и прибавлении по каплям хлористого бария; осадок сернокислого бария всегда выпадал слегка окрашенным в желтый цвет, независимо от количества прибавляемой соляной кислоты, и окрашивание становилось тем интенсивнее, чем больше избыток CrO_3 был взят для опыта. Такое окрашивание, надо полагать, объясняется тем, что сернокислый барий при своем выпадении всегда захватывает с собой хромовую кислоту и тем в большем количестве, чем больше избыток последнего; промывание осадка сперва дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, затем одной дистиллированной водой до потери реакции на барий не изменяло цвета осадка.

Из нижеприведенных опытных данных видно: 1) что результаты всегда выше истинных и 2) что увеличение избытка CrO_3 влечет за собой увеличение ошибки, доходящей до 30% при соотношении количеств SO_3 к CrO_3 как 1:22,2.

В з я т о в г		Вес BaSO_4	Найдено SO_3	Ошибка в % от взятого колич. SO_3	$\frac{\text{SO}_3 \text{ г}}{\text{CrO}_3 \text{ г}}$
SO_3	CrO_3				
0,1853	0,0414	0,5459	0,1872	1,02	4,5:1
0,1677	0,0768	0,4969	0,1704	1,61	2,2:1
0,1973	0,2408	0,6041	0,2072	5,02	1:1,22
0,2191	0,2785	0,6625	0,2272	3,70	1:1,27
0,0353	0,6744	0,1337	0,0458	29,75	1:19,1
0,0339	0,7515	0,1287	0,0441	30,09	1:22,2

Если же осаждение серной кислоты вести после восстановления хромового ангидрида, то сернокислый барий окклюдирует сернокислую окись хрома, которая при прокаливании теряет SO_3 и оставляет окисел Cr_2O_3 , вследствие чего результаты получаются очень низкие. Кроме того, на понижение результатов оказывает такое влияние большая растворимость сернокислого бария в солях, чем в слабо подкисленной воде. По Меншуткину, в таких условиях осаждается только $\frac{2}{3}$ серной кислоты. Таким образом, осаждение серной кислоты по восстановлению хромового ангидрида требует предварительного отделения трехвалентного хрома от серной кислоты до осаждения этой последней, что, как известно, весьма нелегко и ненадежно. Поэтому мною был применен другой способ, основанный на суммарном определении $\text{SO}_3 + \text{CrO}_3$ путем их осаждения уксуснокислым барием в виде BaSO_4 и BaCrO_4 ; в таком случае, пользуясь легкостью и точностью определения CrO_3 иодометрическим путем, SO_3 можно определить по разности.

Как и в предыдущем случае, в опытах брались заведомо определенные количества SO_3 и CrO_3 в различных соотношениях. Осаждение производилось при температуре кипения в объеме 300—400 см³ прибавлением по каплям уксуснокислого бария. Спустя некоторое время осадок переносился в тигель Гуча, где он промывался разбавленным алкоголем ($\frac{1}{12}$ от объема воды)¹⁾ до потери реакции на барий, после чего сушился в сушильном шкафу; затем тигель Гуча, помещенный на асбестовом кольце в большом фарфоровом тигле, сначала медленно нагревался, а позже прокаливался на полном пламени горелки Теклю под конец при открытой крышке до тех пор, пока осадок не становился равномерно желтым.

Результаты приводятся в нижеследующей таблице.

Взято в г		Вес осадка в г			Найдено SO_3 г	Ошибка в %	$\frac{\text{SO}_3 \text{ г}}{\text{CrO}_3 \text{ г}}$
SO_3	CrO_3	$\text{BaSO}_4 + \text{BaCrO}_4$	BaCrO_4 по CrO_3	BaSO_4 по разн.			
0,3268	0,0406	1,0749	0,1029	0,9720	0,3334	2,02	8:1
0,2956	0,0489	1,0081	0,1239	0,8842	0,3033	2,60	6:1
0,2956	0,0508	1,0061	0,1287	0,8774	0,3009	1,46	5,8:1
0,3398	0,1427	1,3751	0,3616	1,0135	0,3476	2,30	2,4:1
0,3239	0,2696	1,6528	0,6832	0,9696	0,3326	2,69	1,2:1
0,1058	0,2464	0,9429	0,6244	0,3185	0,1092	3,21	1:2,3
0,1133	0,3021	1,1056	0,7655	0,3401	0,1167	3,00	1:2,7
0,1134	0,3202	1,1542	0,8114	0,3428	0,1176	3,70	1:2,8
0,0367	0,5576	1,5278	1,4130	0,1148	0,0394	6,54	1:15,2
0,0382	0,6126	1,6703	1,5524	0,1179	0,0404	5,76	1:16
0,0346	0,5698	1,5514	1,4439	0,1075	0,0369	6,64	1:16,5

¹⁾ M u s s p a t t. Theoretische, praktische u. analytische Chemie. 2, 169 (1875).

Из представленных данных видно, что как и в случае определения путем осаждения хлористым барием в солянокислом растворе, так и в данном: 1) результаты всегда выше истинных, что, по всей вероятности, объясняется захватыванием уксуснокислого бария хромовокислым и сернокислым и 2) ошибка увеличивается с увеличением избытка CrO_3 , достигая 6,6% при отношении $\text{SO}_3:\text{CrO}_3 = 1:16,5$.

Кроме двух описанных способов, не давших положительных результатов, был применен, казалось бы, более верный и интересный по своей идее метод *Андгевса*¹⁾, измененный *А. С. Комаровским*²⁾. Принцип этого метода состоит в следующем: к раствору сульфата прибавляют избыток солянокислого раствора чистого хромовокислого бария, выпадает сернокислый барий, при чем освобождается эквивалентное серной кислоте количество хромовой кислоты. Затем раствор нейтрализуют аммиаком или углекислым кальцием, в результате чего выпадает избыток хромовокислого бария, который отфильтровывают вместе с сернокислым барием. В фильтрате же иодометрическим путем определяют освобожденное серной кислотой эквивалентное ей количество хромовой кислоты. Таким способом в нашем случае мы могли бы определить иодометрическую сумму $\text{SO}_3 + \text{CrO}_3$, а по разности, определяя отдельно CrO_3 , определить SO_3 , но произведенные нами опыты по методу, измененному *Комаровским*, показали, что результаты далеко уклоняются от истинных.

Предлагаемый нами нижеописанный метод по сравнению с предыдущим является более точным и более простым в смысле производства определения. Он основан на определении общей кислотности $\text{SO}_3 + \text{CrO}_3$ титрованием щелочью в присутствии конго-рот как индикатора; определив затем отдельно CrO_3 иодометрическим путем, по разности определяют SO_3 . Как известно, конго-рот при переходе от щелочной реакции к кислотной меняет красный цвет на синий; в нашем случае, как показали опыты, нейтральной солью по отношению к конго-рот является бихромат.

Производство определения сводится к следующему: к определенной навеске смеси серной кислоты и хромовой (или к определенному объему раствора этой смеси) прибавляют заведомо избыток титрованного раствора NaOH , в избытке щелочи убеждаются, прибавив в конце титрования каплю конго-рот; затем прибавляют 5—7 капель конго-рот и оттитровывают избыток щелочи серной или соляной кислотой до появления синего оттенка. Определив таким образом число см^3 , эквивалентных общей кислотности и вычтя из него число см^3 , необходимых для нейтрализации CrO_3 до $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (процентное содержание CrO_3 определяется заранее иодометрическим путем), находят SO_3 .

1) Amer. Chem. Journ. 2, 567.

2) Ch. Ztg. 1907. № 39.

Результаты опытов приводим в следующей таблице.

В з я т о в г		Найдено SO ₃ г	Ошибка в %	SO ₃ г CrO ₃ г
SO ₃	Cr ₃			
0,1976	0,0418	0,1979	0,15	4,7 : 1
0,1992	0,0649	0,1993	0,05	3,1 : 1
0,0944	0,2115	0,0940	— 0,42	1 : 2,2
0,0528	0,2840	0,0531	0,57	1 : 5,4
0,0589	0,4590	0,0589	—	1 : 7,8

Из опытных данных очевидно, что 1) ошибка колеблется в пределах $\pm 0,5\%$ и не зависит от соотношения взятых количеств SO₃ и CrO₃, 2) по сравнению с предыдущими методами последний несравненно точнее. Приемлемость предлагаемого метода вполне подтвердилась в многочисленных опытах наших по равновесию в системе вода, серная и хромовая кислоты.

Февраль 1926 г.

Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure beim Vorhandensein von Chromsäure.

D. Tarasenkow.

Es wurden folgende Verfahren untersucht:

1) Der Niederschlag der Schwefelsäure durch Bariumchlorid beim Vorhandensein von Salzsäure.

2) Derselbe Niederschlag nach Reduktion der Chromsäure.

3) Der Niederschlag der Summe SO₃ und CrO₃ durch essigsaures Barium.

4) Der Niederschlag in salzsaurer Lösung durch chromsaures Barium.

Alle Methoden erwiesen Unrichtigkeiten (bis 30%). Am günstigsten erwies sich die Methode der Titration durch Alkalisäure bei Zusatz von Kongorot; es wurden die Einzelheiten der letzteren Methode ausgearbeitet.

О количественном определении следов иона хлора в препаратах.

А. Фрост.

Нефелометрический метод определения следов хлор-иона азотно-кислым серебром, как реактивом, очень часто употребляется при испытании препаратов¹⁾. Но вопрос о влиянии самих этих препаратов при определении следов хлор-иона на интенсивность мути или опалесценции хлористого серебра мало изучен.

По предложению проф. А. В. Раковского и под его руководством в Аналитической Лаборатории ИРЕА был произведен ряд опытов с целью изучения влияния кислот и солей на интенсивность мути хлористого серебра и параллельно этому был выработан быстрый, без особых приборов, метод нефелометрического определения следов хлор-иона в препаратах. Сравнение производилось в цилиндрах на фоне черной бумаги. В цилиндрики наливало 20,0 см³ испытуемой жидкости + 1 см³ 0,1 н. AgNO₃.

Метод этот позволяет обнаружить опалесценцию, вызванную присутствием 0,007 мг хлора-иона в 20,0 см³ и производить сравнение растворов, содержащих от 0,01 мг до 0,5 мг хлор-иона в 20,0 см³ жидкости. При содержании хлора большем, чем 0,5 мг в 20,0 см³, сравнение становится затруднительным.

Нужно отметить, что время стояния раствора после прибавления AgNO₃ играет большую роль, с течением времени муть сильно увеличивается и меняет свой оттенок. Если к растворам, содержащим одинаковые количества хлора (при прочих равных условиях), азотно-кислое серебро прибавляется не одновременно, то наблюдается заметная разница в интенсивности мути, не исчезающая со временем.

Для того, чтобы избежать неточности, вызванной различным временем стояния сравниваемых растворов, азотнокислое серебро прибавлялось к ним, по возможности, одновременно.

Влияние избытка серебра. Опыты, поставленные с целью изучить влияние избытка AgNO₃, показали, что в вышеописанных условиях опыта 1,0 см³ 0,1 н. AgNO₃ вполне достаточен, чтобы получить максимальную муть; дальнейшее увеличение количества AgNO₃ до 1,0 см³ 1,0 н. раствора не повышает интенсивности мути заметным образом.

¹⁾ Merck. Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit.

Во всех описываемых ниже опытах всегда прибавлялось $1,0 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ п. AgNO}_3$.

Влияние азотной кислоты. При подкислении растворов различными количествами азотной кислоты их мутность возрастает параллельно увеличению количества азотной кислоты, но до известного предела, после которого мутность начинает падать.

Для всех количеств хлора максимум мутности наступает при 8 см^3 азотной кислоты (1:3) в 20 см^3 раствора.

Наименьшая мутность наблюдается в растворах концентрированной азотной кислоты. Растворы, содержащие различные количества азотной кислоты при равных количествах хлора, разнятся довольно сильно. Поэтому при количественном определении хлора в азотной кислоте типичные растворы с ионом-хлора (типы хлора-иона) должны содержать столько же азотной кислоты (не содержащей хлора), как и испытуемый раствор.

Влияние серной кислоты. Серная кислота, так же как и азотная, сильно влияет на интенсивность мути в сторону ее увеличения. Поэтому для точного определения хлора в серной кислоте к типам иона хлора нужно прибавлять такое же количество серной кислоты (не содержащей хлора), какое было взято в растворах испытуемой серной кислоты.

Влияние солей. Было исследовано влияние солей: NH_4NO_3 , KNO_3 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , KClO_3 , CdSO_4 и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. Исследование производилось следующим образом: готовились два раствора, содержащие одинаковые количества Cl' , к обоим прибавлялось по 1 см^3 5 п. HNO_3 , но к одному из них прибавлялся 1 г соли из числа перечисленных, к другому — нет; оба раствора доводились водой до 20 см^3 . Через 5—10 минут после прибавления к обоим растворам по 1 см^3 $0,1 \text{ п. AgNO}_3$ сравнивались интенсивности мути в них. При концентрациях $0,02 \text{ мг}$ — $0,055 \text{ мг}$ иона хлора в $20,0 \text{ см}^3$ растворы, содержащие разные соли, были приблизительно одинаково мутными, но на 40% мутнее, чем раствор без соли. При больших количествах хлора (от $0,11 \text{ мг}$ до $0,44 \text{ мг}$ в $20,0 \text{ см}^3$) 1 г всех вышеперечисленных солей повышал мутность приблизительно на 20% .

Отсюда вытекает следующая методика определения хлора в солях и кислотах. Растворяют в воде 1—2 г испытуемой соли, прибавляют к раствору 1 см^3 5 п. HNO_3 и доводят его водой до 20 см^3 . Параллельно готовят типичные растворы иона хлора (в виде растворов NaCl) с содержанием $0,02$; $0,05$; $0,10$; $0,25$ и $0,50 \text{ мг Cl}'$, к каждому типичному раствору прибавляют 1 см^3 5 п. HNO_3 и столько же соли, аналогичной испытуемой, но не содержащей хлора, сколько было взято для растворения испытуемой соли. В случае, если такой же соли, не содержащей хлора, не имеется, можно пользоваться азотнокислым аммонием, конечно, не содержащим хлора. Затем ко всем растворам одновременно прибавляется по $1,0 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ п. AgNO}_3$ и сравнением находят положение испытуемого раствора среди типичных растворов. Чем чаще взяты

концентрации типов, тем точнее можно определить хлор в испытуемой соли.

В заключение привожу таблицу количественных значений обычных характеристик при помощи слова „следы“.

	Граммы хлора в 20,0 см ³ испытуемого раствора	Граммы NaCl в 20,0 см ³ испытуемого раствора	% хлора в растворе	% хлора в препарате (чит. нав.1г)
1) Нет	0,00001	0,000017	0,00005	0,001
2) Ничтожные следы	0,00002	0,000033	0,0001	0,002
3) Незнач. следы	0,000055	0,000091	0,000275	0,0055
4) Следы	0,00011	0,000183	0,00055	0,011
5) Заметные следы	0,00022	0,000365	0,0011	0,022
6) Значительные следы	0,00044	0,000730	0,0022	0,044

Ueber die quantitative Bestimmung der Spuren von Chlorion in Reagentien.

A. Frost.

Es wurden die Einzelheiten der einfachen nephelometrischen Bestimmung des Vorhandenseins von Chlorion in Reagentien ausgearbeitet. Es ist eine quantitative Verwertung der gewöhnlichen Qualificationen gegeben: geringe Spuren (bis 0,002%), unbedeutende Spuren (bis 0,005%), Spuren (bis 0,011%), merkliche Spuren (bis 0,022%), bedeutende Spuren (bis 0,044%).

К вопросу о примеси щелочных и щелочно-земельных металлов в препаратах солей.

А. В. Фрост.

Опыт Института Чистых Химических Реактивов показывает, что наиболее часто встречающейся и весьма трудно отделяемой в производстве примесью к различным солям является примесь щелочных и щелочно-земельных металлов. Требовалось изучить методику определения этой примеси, для чего были испытаны два препарата, определение щелочных и щелочно-земельных металлов, в которых наиболее типично, а именно квасцы, в которых алюминий осаждают аммиаком, и сернокислый кадмий, в котором кадмий осаждают сероводородом, в фильтрате же и промывных водах определяют указанные примеси.

Другие методы являются комбинациями двух первых или очень редко встречаются и поэтому испытаны не были.

Для того, чтобы выяснить, „являются ли соли щелочей примесью к препарату, или же попадают в него при ведении анализа“, предварительно были испытаны все употребляющиеся при данных анализах вспомогательные препараты. Для исключения возможности других ошибок определения искомой примеси делались для каждого исследуемого препарата с четырьмя различными навесками, которые растворялись в одном и том же количестве воды.

1. *Алюмо-аммонийные квасцы.* Навеска квасцов растворялась в 100,0 см³ горячей воды и осаждалась небольшим избытком аммиака. Гидрат окиси алюминия отфильтровывался, фильтрат выпаривался, остаток прокаливался для удаления аммонийных солей и взвешивался. Остаток во всех случаях состоял из Al_2O_3 , CaO, MgO и из солей щелочей. Результаты опытов — в следующей таблице I.

Из приведенной таблицы видно, что вес солей щелочно-земельных и щелочных металлов увеличивается пропорционально навеске. Это указывает на то, что соли содержались в препарате, а не были введены при производстве определения, так как в этом случае вес солей не должен бы был меняться пропорционально навеске.

Сернокислый кадмий. Сернокислый кадмий является типичным препаратом, в котором приходится металл осаждать сероводородом, поэтому я остановлюсь на нем подробнее.

Таблица I.

	Навеска	Вес остатка ¹⁾ (A)	Вес Al_2O_3 в остатке (B)	Вес (C) CaO + + MgO	% CaO + + MgO	Вес солей щелочей (A — B — C)	% солей щелочей
1	1,0	0,0010	0,0004	0,0001	0,010	0,0005	0,05
2	2,0	0,0022	0,0003	0,0002	0,015	0,0016	0,08
3	5,0	0,0038	0,0005	0,0007	0,015	0,0026	0,05
4	10,0	0,0070	0,0001	0,0015	0,015	0,0054	0,05

В практике Аналитической Лаборатории было замечено, что при осаждении металлов сероводородов в нелетучем остатке замечается ~~повышенное~~ содержание железа по отношению к содержанию железа в препарате.

Поэтому были произведены опыты, целью которых было выяснить не вносится ли железо сероводородом.

Для этого сероводород, промывавшийся в двух склянках водой, пропускался в чистую воду, а также и в воду, подкисленную серной кислотой в течение 30 минут со скоростью двух пузырьков в секунду.

Оказалось, что чистая вода поглотила при этом 0,0003 г Fe_2O_3 , а подкисленная вода 0,0008 г Fe_2O_3 (среднее значение из трех опытов).

Из этого нужно заключить, что железо попадает в остаток из сероводорода с брызгами, которые не поглощаются в промывных склянках. Для устранения этого явления в одной из промывалок вода была заменена 10% серной кислотой, и на пути газа поставлена трубка с ватой для задерживания брызг.

Сероводород, очищенный вышеописанным способом при 30-минутном пропускании не вносил в насыщаемый раствор заметных количеств железа, и выпаренная вода оставила ей самой свойственный нелетучий остаток, равный 0,0002 из 100 см³. Опыты определения солей щелочей в серноокислым кадмии производились следующим образом: навеска препарата растворялась в 150 см³ воды и насыщалась очищенным вышеописанным методом сероводородом в течение 30 минут, выпавший осадок сернистого кадмия отфильтровывался, фильтрат выпаривался, остаток нагревался на песчаной бане до прекращения выделения паров серной кислоты, затем растворялся при нагревании в 20 см³ соляной кислоты 1:10 и вновь подвергался осаждению сероводородом в течение 5 минут, выпавший сернистый кадмий отфильтровывался, фильтрат выпаривался, остаток прокаливался и взвешивался. Остаток состоял из солей кальция, магния, калия и натрия и не содержал весомых количеств кадмия и железа. Результат опытов — в табл. II.

¹⁾ Числа, исправленные на примеси, содержащиеся в воде: 1 литр воды, употреблявшейся для опытов, содержал 0,0022 г нелетуч. остатка — следовательно, в 100,0 см³ содержится 0,0002 г; 100 см³ NH_4OH содержали 0,0005 г нелетучего остатка, — следовательно, 5 см³ — 0,000025 г, величина, лежащая за пределами чувствительности весов.

Таблица II.

Навеска	Вес остатка ¹⁾	Вес CaO + + MgO	% CaO + + MgO	Вес солей щелочей	% солей щелочей
1,0	0,0003	0,0000	—	0,0003	0,03
2,0	0,0009	0,0002	0,01	0,0007	0,03
5,0	0,0022	0,0004	0,01	0,0018	0,04
10,0	0,0042	0,0009	0,01	0,0033	0,03

Из приведенной таблицы видно, что вес щелочных и щелочно-земельных солей возрастает пропорционально навеске. Следовательно, здесь, как и при квасцах, щелочные в щелочно-земельные **металлы** содержались в препарате, а не были вносимы при производстве определения.

Zur Frage der Bestimmung des Enthalts von Alkali und Erdalkalimetallen in Salzen.

A. Frost.

Auf zwei Beispielen von Alumo-Ammonium-Alaun und von Kadmium-sulfat wurde festgestellt, dass die Beimischung von **alkalimetallen** bei der Analyse nicht eingeführt werden.

Die Einzelheiten der Bestimmung dieser Beimischungen wurden erläutert.

¹⁾ Исправленный на нелетучий остаток воды

СОДЕРЖАНИЕ.

Стр.

Отдел I.—Abteilung I.—Section I.

<i>А. Раковский и В. Полянский.</i> Изодиморфизм хлористого и бромистого натрия. Получение бромистого натрия	5
<i>Н. Пutoхин.</i> Диаминь и аминокoлголи	10
<i>Я. Герасимов.</i> О получении химически чистого бихромата аммония	22

<i>A. Rakowsky and W. Polyansky.</i> Isodimorphismus des Natriumbromids und Natriumchlorids. Preparierung des Natriumbromids.	5
<i>N. Putochin.</i> Diamine und Aminoalkohole	10
<i>I. Gerasimow.</i> Preparierung des chemisch reinen Ammoniumbichromats	22

<i>A. Rakowsky and W. Polyansky.</i> Isodimorphism of the Sodiumbromid and the Sodiumchlorid. The Preparation of the Sodiumbromid	5
<i>N. Putochin.</i> The Diamines and the Aminoalkohols	10
<i>I. Gerasimow.</i> The Preparation of the chemical pur Ammoniumdichromat	22

Отдел II.—Abteilung II.—Section II.

<i>Ц. Райхинштейн.</i> Об определении селена в серной кислоте	27
<i>Д. Тарасенков.</i> Об определении серной кислоты в присутствии хромовой	31
<i>А. Фрост.</i> О количественном определении следов иона хлора в препаратах	35
<i>А. Фрост.</i> О примеси щелочных и щелочно-земельных металлов в препаратах солей	38

<i>Z. Raihinshtein.</i> Bestimmung des Selen in Schwefelsäure	27
<i>D. Tarasenkow.</i> Bestimmung der Schwefelsäure beim Vorhandensein von Chromsäure.	31
<i>A. Frost.</i> Ueber die quantitative Bestimmung der Spuren von Chlorion in Reagentien.	35
<i>A. Frost.</i> Zur Frage der Bestimmung des Enthalt von Alkali- und Erdalkalimetallen in Salzen	38

<i>Z. Raihinshtein.</i> Estimation of the Selen in Sulphuric Acid	27
<i>D. Tarasenkow.</i> Estimation of the Sulphuric Acid in the Presence of the Chromic Acid	31
<i>A. Frost.</i> Quantitative Estimation of the Traces of Chlorine in Reagents	35
<i>A. Frost.</i> Of the Alloying Alkali in Preparations of Salts	38