

Г. Борнеман

Неорганические препараты

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Г11

Г11 **Г. Борнеман**
Неорганические препараты / Г. Борнеман – М.: Книга по Требованию, 2024. – 266 с.

ISBN 978-5-458-30970-7

Руководство к препаративному практикуму для студентов, начинающих изучение химии. В первой части дается описание свойств растворов, способов осаждения и перекристаллизации, фильтрования и промывания осадков. Во второй части - описание методов приготовления отдельных препаратов. Все это есть в других, более молодых руководствах, а потому данная новость - для любителей старины.

ISBN 978-5-458-30970-7

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

От редактора

В русской литературе почти совершенно отсутствуют учебные книги, которые можно было бы дать в руки студентам, работающим по синтезу неорганических соединений. В то же время в европейской литературе имеется ряд таких книг.

Одной из лучших таких книг, бесспорно, является книга Борнемана „Anorganische Präparate“.

Ее преимущества перед другими, подобными же книгами, следующие:

Во-первых, она составлена очень опытным автором и составлена именно в учебных целях. Во-вторых, все описываемые в ней методы и даваемые расчеты „были многократно проверены во время многолетней работы автора в учебной лаборатории“. В-третьих, все условия выполнения работ описаны настолько ясно и подробно, что студенты могут по этой книге действительно самостоятельно работать.

Заметим, что до сих пор и сами руководители синтетических работ студентов в советских высших школах, насколько мы знаем, чаще всего пользовались и пользуются именно книгой Борнемана.

Надеемся, что и преподаватели, и студенты широко используют предлагаемый нами перевод.

Профессор А. Реформатский

Предисловие

Настоящее руководство по приготовлению неорганических препаратов предназначается главным образом для приступающих впервые к изучению химии, но оно может быть полезным и для практиканта, уже имеющего некоторый опыт в лабораторных работах, а также и для преподавателя.

Несколько общих глав вводят в сущность процесса растворения, в методы преципитации и перекристаллизации, осаждения, фильтрования и промывания осадков. Другие методы работы, равно как и обзор применяемой в химической лабораторной практике аппаратуры, в вводных главах опущены, так как сведения о них даются в экспериментальной части, а кроме того, и в большинстве учебников этот вопрос достаточно подробно излагается. Автор книги стремился удовлетворить потребности преподавателя, давая указания, как надо вести препаративный практикум, располагая препараты по способам их приготовления и по степени трудности их получения.

Правда, при решении вопроса о степени трудности той или иной работы, конечно, необходимо принимать во внимание индивидуальные особенности того практиканта, которому дается работа.

Способы приготовления описанных ниже препаратов были многократно проверены автором в течение многих лет руководства учебной лабораторией. При выборе препарата, главным образом, обращалось внимание на его педагогическое значение. Поэтому слишком трудные или дорого стоящие работы выпущены, и в то же время описано изготовление таких препаратов, которые легко можно найти в продаже.

Книга по объему занимает среднее место между наиболее подробными настольными справочными изданиями и небольшими руководствами. В конце книги имеются таблицы атомных весов, концентраций кислот, оснований и растворов.

Автор будет очень благодарен за все поправки и указания.

Г. Борнеман

ВВЕДЕНИЕ И ПОРЯДОК ИЗУЧЕНИЯ ПРЕПАРАТИВНОГО ПРАКТИКУМА

Химик-практик не может быть воспитан только на одном чтении книг по химии. Недостаточно ограничиться и слушанием лекций, хотя бы эти последние и сопровождались многочисленными опытами. Подготовка законченного работника может быть достигнута только при условии самостоятельной работы в лаборатории. Поэтому работа в лаборатории занимает существенное и центральное место во всей совокупности химического образования.

Лабораторное изучение химии обыкновенно начинают качественным анализом. Возникает вопрос, является ли этот путь целесообразным? Работа с небольшими количествами веществ, обычными и необходимыми при аналитических реакциях, воспринимается менее ярко, так как она не соответствует представлениям, которые учащийся вынес из лекций по неорганической химии с их опытами в сравнительно больших масштабах. Кроме того, при проделывании качественных реакций и отделений начинающий редко встречается с важнейшими лабораторными приемами. И наконец, качественный анализ во всяком случае не является столь простым, чтобы его можно было рекомендовать для начинающего. По этой причине, а также по некоторым другим соображениям, более целесообразно начинать изучение химии с приготовления препаратов.

Из приготовления препарата, который должен отвечать определенным требованиям, начинающий часто извлекает больше пользы, чем при выполнении отдельных реакций. Он получает также и больше удовлетворения, повторяя при приготовлении препаратов опыты, которые он видел на лекциях, чем проделывая в пробирке реакции осаждения. Работа с приборами, собранными самостоятельно, возможность наблюдения таких явлений как выделение газов, плавление, разложение при нагревании, дистилляция и т. д., приготовление для нужд лаборатории или для коллекций больших количеств вещества — все это представляет больший интерес, чем выполнение небольших учебных опытов, имеющих целью только обучение. При препаративных работах рука и глаз практика быстрее приобретают навык, чем при выполнении реакций в пробирке. Обо всем этом следует подумать. Такие факторы, как лучшая сборка прибора, наличие всех вспомогательных средств во время работы, регулирование температуры, устранение потерь и многое другое в качественном анализе имеет значительно меньшее значение, чем при препаративной работе. Кроме того, в качественном анализе

работа часто может быть повторена в несколько минут, в то время как неудача при приготовлении препарата большею частью влечет за собой потерю многих часов.

Но все эти положения не должны быть истолкованы ложно: важная роль качественного анализа, имеющего воспитательное значение для наблюдательности учащегося, для углубления знаний о веществе, остается, конечно, вне всякого сомнения. При препаративных работах очень часто представляется случай указать учащемуся на важность аналитических исследований и на практическое значение применяемых химических реакций, так что он, приступив впоследствии к анализу, будет заниматься с большим пониманием и, например, не будет склонен проделывать реакции только карандашом на бумаге.

Препаративный практикум можно начинать одновременно с началом преподавания неорганической химии. Некоторые практически очень важные работы не требуют никаких предварительных химических знаний (например; работа со стеклом, сборка прибора, определение удельного веса жидкостей, механические работы при растворении, преципитации и перекристаллизации и т. д.). Но если руководители не хотят, чтобы практикант, приступая к приготовлению препаратов, занимался сначала только выполнением отдельных манипуляций, они должны предварительно сообщить ему такие химические сведения, как понятие о металлоидах, свойствах оснований, кислот и солей; стехиометрические расчеты занимающемуся должны быть уже известны; также должна быть предварительно пройдена и теория химических вычислений. При этом условии вполне достаточно односеместрового практикума, при количестве часов от четырех до шести в неделю, чтобы приобрести необходимые сведения и навыки в приготовлении простых препаратов. Конечно, учащийся, продолжая заниматься препаративной работой, будет совершенствоваться в ней и получать хорошую подготовку для органического практикума, имеющего в значительной степени препаративный характер.

В книге кратко указывается порядок, в котором следует изучать приготовление неорганических препаратов; в основу взяты практические занятия по изготовлению препаратов, которые вел автор книги с 1898 г. в лаборатории для начинающих в Промышленной академии в Хемнице на химическом отделении во втором семестре.

Первая практическая работа имеет целью обучение учащегося обращению с пробкой и стеклом (резка, оплавка, сгибание, вытягивание и т. д.). Затем практиканту предлагается собирать простую склянку, которая одновременно может служить образцом простого прибора для выделения газа. При работах со стеклом пользуются обыкновенной газовой горелкой. Паяльную горелку следует применять только в случае необходимости. Более сложные работы со стеклом требуют очень много времени и без систематического руководства специалиста редко приводят к цели. Хотя для химика стеклодувное искусство и умение изготовлять стеклянные приборы является очень ценным, но оно приобретает только постепенно, путем длительной практики.

Далее изучаются процессы растворения и перекристаллизации подходящей соли. После приготовления преципитата и кристаллов соли, переходят к изучению приемов отсасывания и отжимания препарата. В следующей главе дается описание выполнения работ, имеющих целью возможно полную очистку препарата, и приводятся простые аналитические пробы для установления чистоты препарата (главным образом испытание на посторонние кислоты).

После этого можно перейти к изготовлению препаратов. Чрезвычайно важной является операция осаждения и промывания осадков. В следующей главе этой книги даются относящиеся сюда объяснения. Также важны следующие методы работы: выделение газа и его абсорбция, дистилляция и ректификация, восстановление и окисление, сульфурирование и хлорирование, разложение при нагревании, плавление и т. д. По мере перехода от одного препарата к другому практикант получает от руководителя объяснения, которые в большинстве случаев могут быть связаны с экспериментальным преподаванием неорганической химии. Надо поставить целью, чтобы каждый студент изучил важнейшие методы работы и соответственно этому надо выбирать даваемые ему препараты. Но это не надо понимать так, что каждый студент должен приготовить один и тот же набор препаратов; оборудование лаборатории в большинстве случаев оказалось бы недостаточным, если бы все руководители стали бы одновременно давать учащимся одну и ту же работу. Надо только помнить, что практикант должен переходить от более простых препаратов к более сложным. Предлагаемые в конце книги таблицы должны облегчить правильный выбор препаратов.

Назначение работ и их выполнение рекомендуется производить, следуя правилам, выполнение которых оказалось целесообразным. Практикант получает лист, на котором по возможности коротко и ясно изложено задание, даны указания о выполнении работы, описаны свойства препарата и другие данные. После того как студент совершенно ясно будет представлять себе задание и запишет наиболее важное, он возвращает лист. Таким образом в лаборатории постепенно накапливаются листы с заданиями, которые снова могут быть использованы. (Конечно вместо отдельных листов можно пользоваться подходящей тетрадью).

Руководитель обсуждает, если это необходимо, с практикантом работу, и последний производит затем стехиометрические вычисления. Рекомендуется, прежде чем разрешить приступить к работе, проверить правильность этих вычислений, так как иначе вся работа может оказаться бесполезной. Если для работы нужен прибор, практикант должен уметь его собирать; пользуясь своими вычислениями, он может правильно оценить относительную величину отдельных частей прибора. Затем начинается сама препаративная работа и сопровождающие ее вспомогательные операции (фильтрование, промывание, высушивание и т. д.) и определение выхода. Наконец, практикант составляет отчет о работе, который должен быть просмотрен, исправлен и оценен руководителем. Если требовалось получить чистое вещество, препарат должен быть, конечно, испытан на чистоту.

Весьма полезной работой для особенно одаренных и успевающих студентов является сравнение различных методов получения вещества в отношении их пригодности. Но надо помнить, что для решения этого вопроса, кроме большого опыта и искусства, требуется значительно более высокий уровень знаний, чем тот, который имеют начинающие. По этой причине учащемуся надо давать самые простые случаи, а более сложные задания этого рода оставить до старших семестров. Очень предостерегаем от работ рецептурного характера, которые в конце концов может выполнить каждый лабораторный служащий. Студент должен понять, что каждая новая работа должна быть сначала продумана им химически, так как она является не только упражнением для получения навыка, но и средством для расширения химического понимания и кругозора.

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. РАСТВОРЕНИЕ, ПРЕЦИПИТАЦИЯ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Мы различаем три рода сложных систем: смеси, растворы и химические соединения. Между двумя первыми существуют переходные стадии, но мы их рассматривать не будем. В то время как смеси всегда неоднородны или гетерогенны, т. е. в них можно одновременно наблюдать свойства их составных частей,—растворы и химические соединения однородны и гомогенны. Химические соединения представляют собою совершенно новые вещества со свойствами, присущими только им. Растворы занимают среднее положение между смесями и химическими соединениями и могут быть охарактеризованы следующим образом:

1. *Растворы* получаются физическими приемами, и этими же приемами составные части растворов могут быть вновь выделены обратно.

2. Растворы проявляют отчасти свойства составных частей или являются средними из них, а иногда и обладают новыми свойствами.

3. В определенных пределах растворы могут быть приготовлены в каких угодно весовых отношениях.

По первому пункту надо заметить, что каждое сложное вещество состоит по меньшей мере из двух или более простых составных частей. В случае растворов их называют: *растворенным* веществом и *растворителем*; при обычных растворах,—а здесь только о них и будет говориться, и растворитель, и раствор внешне представляют собою жидкость. Растворы получаются при соприкосновении растворяемого вещества и растворителя; выделение вещества из раствора происходит при испарении или при отгонке растворителя, если он представляет собою жидкость. Оба способа являются физическими способами.

Во втором пункте подразумеваются: цвет, запах, вкус, уд. вес, температура кипения и замерзания, химические свойства и т. д. В то время, как первые три физические свойства раствора или таковы же, как у составных частей, или являются средним из них, три следующие не могут быть обыкновенно выведены из свойств составных частей: они свойственны только данному раствору. Например, уд. вес раствора твердого вещества в воде больше, чем таковой же чистой воды, и меньше, чем растворенного вещества, но он не может быть вычислен, как среднее из соотношения весовых количеств составных частей. Так уд. вес поваренной соли 2,13, а воды при 15° 0,999154. 10%-ный раствор поваренной соли при 15°

должен был бы иметь уд. вес $(10 \cdot 2,13 + 90 \cdot 0,999154) : 100 = 1,11054$, а на самом деле уд. вес ее равен 1,07335 (по Gerlach'y). То же самое мы имеем с температурой кипения, которая у водных растворов твердых веществ большею частью только немного выше 100° , но при расчете их, как средней, оказалась бы значительно выше. Вообще говоря, т. кипения раствора остается постоянной только при условии отсутствия испарения (обратный холодильник), в противном случае с повышением концентрации раствора повышается и т. кипения.

Что касается химических свойств растворов, то они в первую очередь зависят от химических свойств составных частей; часто появляются и совершенно новые химические свойства. Активность может значительно измениться. Как было установлено раньше, „сухие“ вещества не взаимодействуют, и мы должны теперь подтвердить, что большинство химических реакций особенно легко и быстро происходит в жидком и растворенном состоянии. Объяснение этому явлению дает нам теория электролитической диссоциации, разработанная, главным образом, Аррениусом (1887), который считал, что электролиты в растворе распадаются на ионы, представляющие собой электрически заряженные атомы или группы атомов, которые, конечно, более реакционноспособны, чем молекулы.

По третьему пункту надо заметить, что растворимость вещества в определенном количестве растворителя ограничена некоторым пределом. В свою очередь, для растворения определенного количества растворяющегося вещества необходимо некоторое наименьшее количество растворителя. Кроме того, растворимость зависит от внешних условий и главным образом от температуры, меньше от степени измечденности и меньше всего от давления. Раствор, содержащий при неизменных внешних условиях наибольшее количество растворенного вещества, называется насыщенным. Таким образом, например, при t° для a весовых частей растворенного вещества необходимо по меньшей мере b весовых частей растворителя, чтобы получить $(a + b)$ весовых частей насыщенного раствора; можно также взять $(b + x)$ весовых частей растворителя, при чем x может иметь какое угодно положительное значение. В c весовых частях растворителя растворимы самое большее d весовых частей вещества, при чем получается $(c + d)$ весовых частей насыщенного раствора; но в c весовых частях растворителя можно также растворить и $(d - y)$ весовых частей вещества, при чем y может иметь какое угодно положительное значение, но меньшее, чем d . Но тогда не будет достигнут предел для образования насыщенного раствора, и раствор будет ненасыщенным.

Особенно надо рассмотреть внешние условия, влияющие на растворимость. Собственно практическое значение имеет только температура. Как правило, растворимость твердого вещества в жидкостях с повышением температуры повышается, а растворимость газов понижается. Этого, конечно, и надо было ожидать, потому что при растворении вещество прежде всего переходит в состояние, аналогичное состоянию жидкости; нагревание способствует сжижению твердого вещества (плавление), но препятствует сжижению газа. По этой причине при растворении твердого вещества происходит охлаждение жидкости, при растворении же газов, наоборот, нагревание. Говорят

О теплоте растворения и понимают под этим то количество тепла, которое соответствует растворению одного моля вещества в большом количестве воды 15—15° (большой частью около 200—400 молей воды; в отдельных случаях указывается количество тепла, которое выделяется или поглощается при растворении в почти насыщенном растворе). Переход твердого вещества в жидкое состояние можно представить себе как разрыхление молекул, на что, конечно, должна быть затрачена работа, которая имеет своим источником сообщаемую извне энергию, например, тепловую. Если тепловую энергию не сообщать, она будет отнята от окружающей среды, например, при растворении от растворителя, который вследствие этого будет охлаждаться. При сжижении газов происходит как раз обратное, и поэтому раствор будет нагреваться. Но у твердых веществ встречается и аномальная растворимость: так, известны вещества, растворимость которых с повышением температуры понижается, например, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, маслянокислый кальций $(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Ca}$ и т. д. Подробно останавливаться на этих исключениях мы не будем. Как правило, раствор твердого вещества, насыщенный при нагревании, является более концентрированным по сравнению с раствором, насыщенным на холоду, а поэтому при охлаждении часть растворенного вещества выпадает в виде кристаллов, если оно может кристаллизоваться. Оставшийся раствор является насыщенным по отношению к новой, более низкой температуре и называется *маточным* раствором.

Второе внешнее влияние, изменяющее растворимость вещества, есть *давление*. На растворимость твердого вещества давление имеет также небольшое влияние, что изменение его можно не принимать во внимание. С изменением давления растворимость изменяется не всегда одинаково; она или уменьшается (например, у цинкового купороса $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), или увеличивается (сернокислый кадмий $\text{CdSO}_4 \cdot 2\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$). Но это изменение растворимости оказывается измеримым только при увеличении давления до сотен атмосфер. Совершенно иначе влияет изменение давления на растворимость газов, которая повышается пропорционально давлению (закон Генри, 1803), при чем происходят изменения в молекулярном состоянии газа и изменяются химические его свойства (образование гидратов).

Третье внешнее условие, влияющее на растворимость, есть *величина частичек* растворяющегося вещества; это влияние начинает проявляться уже у частичек с диаметром в 2 μ ($\mu = 0,001 \text{ мм}$). Оствальд в 1900 г. доказал, что с уменьшением диаметра таких частичек увеличивается растворимость, и объяснил это поверхностным натяжением в частицах. Например, в 1 л воды при 25° растворяется 2,058 г частиц гипса с диаметром 4 $\mu = 0,0004 \text{ см}$ и 2,476 г с диаметром 0,6 $\mu = 0,0006 \text{ см}$. Поэтому при осаждении осадков надо добиваться, чтобы они были крупнозернисты, тем более, что в противном случае и отфильтровываются они трудно.

Растворимость вещества можно выражать двумя способами. Или указывают наименьшее количество растворителя, необходимое для растворения единицы веса вещества (например, чилийская селитра растворяется при 0° в 1,37 вес. ч. воды, т. е. в отношении