

Ю. Швицер

**Производство химико-фармацевтических и
техно-химических препаратов**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Ю11

Ю11 **Ю. Швицер**
Производство химико-фармацевтических и техно-химических препаратов / Ю. Швицер – М.: Книга по Требованию, 2024. – 484 с.

ISBN 978-5-458-61318-7

Предлагаемая книга ставит себе задачей познакомить молодых химиков с приемами технической химии. Книга Швицера вносит в литературу целый ряд важных технических указаний, она не претендует быть энциклопедией химической техники, но дает значительный выбор самых разнообразных технических прописей.

ISBN 978-5-458-61318-7

© 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 первоизданном 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.

	Стр.
м-Толилгидразид карбаминовой кислоты	301
Фенилэтиловый спирт	—
Фенилфталейн	305
Хлорамин Т	306
Хлорофилл	310
Этиловый эфир <i>p</i> -толуолсульфоновой кислоты	313

IV. Алкалоиды

Ареколин	314
Атропин и гоматропин	316
Берберин (из коры барбариса)	320
Вератрин	321
Гидрастин	322
Гидрастинин и берберин	326
Гидрастинин из наркотина	329
Иохимбин	332
Кокаин	324
Кофеин	343
Кофе без кофеина	345
Никотин	347
Опийные алкалоиды	353
Морфий. Экстракция морфия и перевод его в кубики солянокислого морфия. Наркотин. Котарин и стиптицин. Солянокислый диацетилморфин (героин). Кодеин (метилморфин). Солянокислый этилморфин (дионин). Экстракция опия и фабричное производство опийных алкалоидов. Новый способ разделения опийных алкалоидов. <i>Opium concentratum</i> .	
Пеллетьерин	398
Пилкарпин	400
Стрихнинные основания	401
Теобромин	407
Хинные алкалоиды	413
Экстракция хинина из фабричной коры и превращение в сернокислый хинин. Солянокислый хинин. Бромистоводородный хинин. Бисульфат хинина. Валерианокислый хинин. Этилкарбонат хинина (эйхинин). Дихлоринугольный эфир (архстохин). Ферроцитрат хинина.	
Эзерин (физостигмин)	441

V. Различные продукты

Вспомогательные препараты для молочного хозяйства	444
Пепсин	448
Сухая перегонка лиственных пород дерева	449
Дистилляция в больших стоячих ретортах. Трехкубовая система. Переработка древесного спирта на метиловый спирт и ацетон. Получение уксусной кислоты из древесного порошка. Перегонка смолы.	
Препараты дигиталиса	466
Поглощающие угли	468
Животный уголь медицинский.	
Реактивные бумажки	470
Солодовый экстракт	471
Экстракт корневища папоротника	473

VI. Общая часть

Характерные особенности некоторых случаев методики получения и аппаратуры	476
Особые указания	483
Предметный указатель	485

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемая книга д-ра Юлиуса Швицера, автора «Производство алкалоидов», ставит себе задачей познакомить молодых химиков с приемами технической химии.

В этой новой книге д-р Швицер в еще большей степени выдвигает на первое место производственную сторону, считая, что, если можно предполагать у молодых химиков чисто химические знания, то для успеха дела также важны те практические знания, которые напрасно было бы искать в научных книгах.

Книга Швицера вносит в литературу целый ряд важных технических указаний, куда для полноты включены и алкалоиды. Книга Швицера не претендует быть энциклопедией химической техники, но она дает значительный выбор самых разнообразных технических прописей. Только тот, кто как автор этих строк знает, сколько бесполезных технических рецептов предлагается с разных сторон за очень высокую плату, может определить, насколько ценны многие приводимые здесь рецепты и сколько производственного опыта скрыто в многочисленных мелких указаниях. Ясно также, что круги, заинтересованные в том, чтобы держать в тайне подобные указания, мало оценят такую книгу. Но для меня несомненно, что молодые да и более старые химики-технологи смогут почерпнуть из нее много ценных и оригинальных побуждений к работе.

Желаю поэтому широкого распространения этой книге и вдумчивого приема со стороны критики.

Проф. д-р Фирц-Давид.

Цюрих, в июле 1931 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Содержание книги разделено на 6 отделов:

Неорганические продукты,	Алкалоиды,
Алифатические продукты,	Разные продукты,
Ароматические продукты,	Общую часть.

В отделе об алкалоидах описания производства взяты из моей книги «Производство алкалоидов» и добавлено несколько других глав. В отделе «Разные продукты» описаны процессы производства, которые трудно было поместить в других отделах. Могут возразить, что глава о сухой перегонке дерева не укладывается в рамки настоящей книги. Однако я ее включил, потому что в ней описан ряд поучительных аппаратурных установок, на которые приходится часто указывать в других главах этой книги. Общая часть состоит из краткого перечня типичных деталей производственных процессов. Где это казалось полезным, там наряду с описанием заводского производства даны и описания лабораторного получения. Ценность содержания отдельных глав стоит в прямой связи с работой в лаборатории и на производстве, поскольку эта работа может быть направлена на продукты, описываемые в других главах.

Практическая работа техника, если она ведется с надлежащим упорством, часто приводит к научным открытиям. Пример можно найти в главе об *Argentum proteïnicum*, *Argentum colloïdale* и других органических соединениях серебра, которые являются одной из отраслей моей специальности.

Юлиус Швицер

Цюрих, июль 1931 г.

І. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

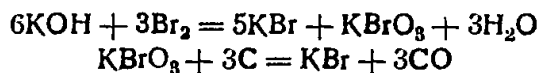
Бромистые препараты

Исходным материалом служит или жидкий бром или имеющееся в продаже бромистое железо. Бром поступает в продажу 99,5%-ный, примерно с содержанием 0,5% хлора, в склянках весом нетто 3,75 кг, каждые 4 склянки в одном ящике, засыпанные кизельгуром. Бромистое железо продается в бочках по 300 кг со средним содержанием 67% брома. Оба исходные продукта пригодны для получения бромистых препаратов, особенно главного, бромистого калия.

Бромистый калий (*Kalium bromatum*). KBr. Мол. в. 119. Бесцветные кубики или белый порошок, солоноватого вкуса, растворим в 1,7 ч. воды и в 200 ч. винного спирта.

Для получения можно брать как жидкий бром, так и бромистое железо. Применение брома имеет то преимущество, что получается мало осадка, который нужно было бы промывать, т. е. увеличивать расходы на выпаривание; недостатком же является то обстоятельство, что при прокаливании для восстановления бромноватокислого калия легко возникают потери, которых нет при обменном разложении поташа и бромистого железа.

Получение из брома и едкого кали



В железный чан емкостью 3 м³ загружают 2 м³ технического едкого кали крепостью 25,3° Вé и приливают бром до полного насыщения, т. е. пока раствор не примет слабожелтого окрашивания. Это окрашивание уничтожают новым прибавлением едкого кали. Приливание брома производят следующим образом. На железный ящик кладут 2 доски и ставят на них по 4—5 склянок с бромом. Заготавливают 10 резиновых пробок с двумя отверстиями, которые должны хорошо подходить к склянкам для брома. Через одно отверстие пропускают сифон, один конец которого доходит до дна склянки, в то время как другой едва погружается в едкое кали. В другое отверстие вставляют короткую стеклянную трубку и на нее надевают трубку резинового шара, какой обычно употребляют для пульверизаторов. Посредством этого шара передавливают бром в спускную трубку сифона, и когда бром потечет, приподнимают пробку (ср. также рис. 46).

Таким образом склянки для брома легко опорожняются автоматически; двое рабочих, в особенности, если они работают сдельно (аккордно), легко могут опорожнить 250—300 склянок в день. Пустые склянки, чтобы удалить остатки брома, споласкивают едким кали. Во время внесения брома часто помещи-

вают деревянным веслом. Насыщенной бромом жидкости, которая во время приливания брома сильно нагрелась, дают остыть. Большая часть образовавшегося бромноватокислого калия при этом выделяется. Если желают переработать его на чистый KBrO_3 , то осадок отделяют фильтрованием через толстые льняные мешки и обрабатывают кристаллы, собранные в мешки, как указано при бромноватокислом калии.

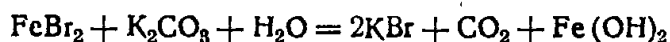
Так как для этого продукта имеется только ограниченное потребление, то в общем выпаривают растворы, полученные от внесения брома, до 45°Вé и переносят их для кристаллизации в любые сосуды. Кристаллы отделяют на воронках от маточников. Последние снова выпаривают и снова дают кристаллизоваться.

Продукт, состоящий из бромистого калия и бромноватокислого калия, смешивают с 10% липового угольного порошка, доводят до плавления и выливают плав в железные ящики. Не следует долго оставлять плав в жидком состоянии, во избежание потерь, возможных вследствие возгонки бромистого калия. Восстановление бромноватокислого калия происходит обыкновенно уже раньше, чем произошло плавление.

На окончание восстановления испытывают, прибавляя к растворенной и профильтрованной пробе плава по каплям разведенную серную кислоту, причем не должно появляться красного окрашивания от выделения брома.

Обработка прокаленной массы будет описана позднее.

Получение из бромистого железа



В поставленном на высоте 6 м над уровнем пола фабрики железном чану емкостью 3 м³ растворяют 600 кг бромистого железа в 1500 л воды и при помещивании и нагревании острым паром осаждают поташом железо. Этого достаточно для очищенного фармакопейного препарата. К концу операции раствор пенится сильнее, вследствие более сильного выделения углекислоты, на что надо обратить внимание при прибавлении поташа. Когда поташа прибавлено достаточно, дают отстояться, сифонируют прозрачный раствор и промывают осадок декантацией водой еще два раза. Затем спускают осадок в фильтр-пресс, стоящий на полу помещения, и вымывают его до тех пор, пока в 50 см³ промывных вод по прибавлении 20 капель раствора азотнокислого серебра 1:20 не станет образовываться только опалесценция. Соединенные растворы выпаривают на голом огне или в вакуум-аппарате до 30°Вé , точно нейтрализуют бромистым железом, осаждают получившиеся сернокислые соли бромистым барием (получение его смотри ниже) и фильтруют через друкфильтр в эмалированный котел емкостью 500 л с паровой рубашкой. В нем выпаривают до 42°Вé (измеряют в кипящем растворе).

Во время выпаривания прибавляют 2 л сероводородной воды и $\frac{1}{2}$ л слизи льняного семени. Когда раствор достигает крепости

41—42° Вё, снова фильтруют через льняные мешки с фильтрующей массой в эмалированный кристаллизатор емкостью 200 л, в котором заранее установлены квадратные глиняные пруты. Наполненные котлы покрывают деревянными крышками, которые вначале кладут так, чтобы мог удалиться пар. Когда главная масса пара улетучится, крышки накрывают плотно и покрывают мешками.

Прокаленную массу (см. стр. 9), полученную при прямом вливании брома в едкое кали, растворяют в железном чану до 38° Вё и обрабатывают так же, как и растворы, полученные из бромистого железа и поташа. Обычно такие растворы требуют для насыщения больших количеств бромистого железа. Дальнейшая обработка их такая же, как и полученных из бромистого железа и поташа.

Через 2 дня в кристаллизаторах выделяется большое количество кристаллов. Их собирают в горшки для стекания маточника, смачивают насыщенным раствором чистого бромистого калия, дают стечь, фугуют и высушивают в сушильных шкафах с огневым обогревом при 135—140°. Кристаллы разделяют отсеиванием на следующие формы:

Kalium bromatum crystallisatum
Kalium bromatum pulvis
Kalium bromatum trublutum

и на остаток, который служит для получения растворов для промывки. Совершенно свежие растворы бромистого калия обычно дают немного хорошо выраженных кристаллов; но после нескольких кристаллизаций, каждый раз с прибавкой новых растворов, кристаллизация идет без затруднений. Примерно через год доходят до того, что растворы более не кристаллизуются. Причину нужно искать в увеличившемся содержании бромистого натрия, если работали на очищенном (depuratum) товаре. Техническое едкое кали содержит постоянно несколько процентов едкого натра, который в виде бромистого натрия все более собирается в растворах бромистого калия, так как он кристаллизуется много труднее, чем последний: бромистый калий при 42° Вё, бромистый натрий при 65° Вё. Когда присутствие бромистого натрия получает перевес в растворе бромистого калия, тогда перестают выкристаллизовываться хорошо выраженные кристаллы. Тогда ведут выпаривание до 50° Вё и собирают смесь плохих кристаллов и порошка. Ее растворяют в воде и раствор применяют для новых порций. Такое сгущение повторяют еще 1—2 раза, причем выкристаллизовывается почти весь бромистый калий. Маточники содержат почти один бромистый натрий и далее перерабатываются на последний.

В ы х о д: из 100 кг брома получают 142 кг бромистого калия.

Бромиоватокислый калий (Kalium bromicum). KBrO_3 . Мол. в. 167. Образует бесцветные таблички или кубики, растворимые в 15 ч. холодной и 2 ч. кипящей воды. Взрывается; окисляет сероводород.

Бромиоватокислый калий находит ограниченное применение, но так как цены на него довольно высоки, то стоит иметь не-

которое количество его в запасе. Как уже указано при получении бромистого калия, при прибавлении брома в едкое кали выделяются кристаллы, состоящие по большей части из бромноватокислого калия. Их собирают в мешки и промывают холодной водой, пока промывные воды с азотнокислым серебром не станут давать только незначительный осадок. Очищенную таким образом соль растворяют в горячей воде в отношении 1 : 10 и фильтруют через мешки в эмалированные чаши. При охлаждении тотчас же выделяется бромноватокислый калий в кристаллах, похожих на кристаллы сантонина. Их собирают в мешки и промывают холодной водой, пока промывные воды с азотнокислым серебром не перестанут вовсе давать мути. Иногда для этого требуется еще одна перекристаллизация. Промывные воды и маточники идут на приготовление бромистого калия.

В ы х о д: бромноватокислого калия получают примерно 10% от взятого в работу брома.

Бромистый натрий (*Natrium bromatum*). NaBr . Мол. в. 103. Белый, кристаллический порошок, растворимый в 1,2 ч. воды и в 12 ч. винного спирта.

В поставленном на возвышении железном чану емкостью 3 м³ с открытым змеевиком растворяют 300 кг соды Сольвэя в 1000 л воды и нейтрализуют бромистым железом; при этом не надо забывать, что к концу реакции выделяется большое количество углекислоты, и пена легко может уйти через край. К концу дают хорошо вскипеть и отстояться. Раствор сливают и осадок промывают водой декантацией. Жидкость заливают в эмалированный котел с двойной рубашкой или лучше в вакуум-перегонный аппарат и прибавляют бромистого бария, пока не выделится весь сернокислый натрий, внесенный с содой.

Затем прибавляют на каждые 500 л раствора 2 л сероводородной воды и выпаривают до 50° Вё (измеряют в кипящем растворе). Фильтруют через фильтровальные мешки в керамические или эмалированные чаши с прутами из глины и оставляют кристаллизоваться. Образуются хорошо выраженные кристаллы $\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$. Их собирают в горшки для стекания маточника и промывают насыщенным раствором чистого бромистого натрия. Затем в эмалированном двустенном котле плавят и обезвоживают кристаллы при постоянном помешивании лопатой из твердого дерева. Когда почти вся вода испарилась, полученную кристаллическую муку переносят из котла в эмалированную или никелевую чашу, где и перемешивают до охлаждения. В сухом порошке определяют содержание воды высушиванием пробы при 105° до постоянного веса. Фармакопеи допускают при этой температуре потерю в весе до 5%. Смешиванием бромистого натрия с большим или меньшим содержанием воды получают товар требуемого качества с содержанием воды около 4,5%. Осадок в котле для нейтрализации промывают на фильтрпрессе или на нуче до прекращения реакции на бром и употребляют промывные воды для следующей операции вместо воды. Маточники, обрабатываемые долгое время, дают в конце концов вследствие накопления органических веществ желто окрашенные.

кристаллы. Тогда их выпаривают в железном котле на голом огне и прокаливают для сожжения органических загрязнений. Такое прокаливание нужно вести очень осторожно, так как бромистый натрий при высокой температуре летуч.

Выход: 100 кг брома дают 132 кг бромистого натрия.

Бромистый аммоний (Ammonium bromatum). NH_4Br . Мол. в. 98. Образует призматические кристаллы или бесцветный порошок, растворимый в 1,5 ч. холодной и 0,7 ч. кипящей воды.

В аппарат для получения хлора емкостью 300 л, без вкладыша, с люком и двумя штуцерами для загрузки, загружают 60 кг нашатырного спирта уд. в. 0,910 и 140 л дистиллированной воды. Крышку люка замазывают кашицей из измельченного льняного семени. В один из штуцеров для загрузки вставляют делительную воронку емкостью 5 л, в другой — изогнутую стеклянную трубку диаметром 1 см, которая другим концом погружается в пятилитровую широкогорлую бутылку, наполненную дистиллированной водой. Делительную воронку наполняют бромом; последний тонкой струей вливают в аммиак. Скорость приливания регулируют в зависимости от движения газа в широкогорлой бутылки. Если оно слишком сильно, то может улетучиваться аммиак. В таком случае самый аппарат для получения хлора нагрелся бы очень сильно. Когда прибавлены 45 кг брома из общего количества 50 кг, открывают крышку люка и последние 5 кг вливают при помешивании стеклянной палочкой до тех пор, пока раствор не начнет становиться винно-желтым; это указывает, что бром не идет больше на образование бромистого аммония, а находится в избытке и растворяется в растворе бромистого аммония.

Избыток брома вновь удаляют прибавлением нашатырного спирта. Полученный раствор спускают, выпаривают в фарфоровых чашах на водяной бане до образования солевой корочки и фильтруют через мешок в кристаллизаторы. Кристаллы собирают в горшки для стекания маточника, смывают небольшим количеством воды и фугуют. Высушивают в сушильном шкафу при 60° , пропускают для измельчения кусков кристаллов через крупное сито и еще подсушивают.

Маточники с течением времени становятся желтоватыми от пиридиновых оснований из аммиака. Их выключают из производства, выпаривают досуха и осторожно прокаливают на голом огне для сожжения органического вещества. Вследствие летучести бромистого аммония нужно прокаливать при возможно низкой температуре и возможно короткое время. При незначительных количествах желтых растворов лучше обработать их едким кали и передать в производство этого препарата.

Выход: из 100 кг брома получают 120 кг бромистого аммония.

Бромистый барий (Barium bromatum). $\text{BaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Мол. в. 333. Он образует бесцветные, растворимые в воде и спирте кристаллы.

Сам по себе бромистый барий почти не применяется, а служит для удаления серной кислоты из бромистого калия и бро-

мистого натрия. При этом надо заметить, что осаждение серной кислоты должно производиться в нейтральной среде, так как в углекисло-щелочных растворах легко идет обратное образование сернокислых солей.

Бромистый барий получают внесением брома в профильтрованный раствор технического сернистого бария. Полученному раствору дают отстояться и прозрачный раствор отделяют от осадка, который промывают водой до исчезновения брома. Внесение брома должно производиться или на открытом воздухе или под хорошо работающей тягой.

Бромистоводородная кислота (*Acidum hydrobromicum. Hydrogenium bromatum*). HBr . Мол. в. 81.

Бромистый водород получается в качестве побочного продукта при производстве бромистой камфары, трибромфенола и других продуктов. Удобный способ его получения состоит в пропускании сероводорода в воду, под которой находится бром. В широкогорлую склянку емкостью 12,5 л вливают 10 л воды и затем 1 бутылку брома (3,75 кг) и закрывают пропарафиненной корковой пробкой с двумя отверстиями. Через одно отверстие в пробке пропускают трубку для подводки газа таким образом, чтобы конец ее как раз находился над бромом. Во второе отверстие вставляют изогнутую трубку для выхода избытка сероводорода. Склянку ставят в деревянную кадочку с ледяной водой. Экзотермическая реакция протекает вначале очень бурно, так что возможны потери бромистого водорода, если сероводород с самого начала пропускался очень быстро. Пропускают до тех пор, пока жидкость, сделавшаяся красной вследствие растворения брома в образовавшемся бромистом водороде, не станет снова бесцветной. После этого дают стоять несколько дней, при этом выделившаяся в аморфном состоянии сера сбивается в комочки и ее можно отфильтровать. После фильтрования перегоняют из стеклянной колбы. Первый погон, содержащий большую часть следы сероводорода, употребляют для приготовления бромистых солей. При перегонке водной бромистоводородной кислоты сначала отгоняется вода без HBr , пока содержание HBr в колбе не дойдет до 48%. После этого при 125° перегоняется кислота постоянного состава.

Бромистый стронций (*Strontium bromatum*). $\text{SrBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Растворим в 1 ч воды, а также в спирту.

В продаже имеется в трех видах:

- 1) *Strontium bromatum crystallisatum* — в длинных игольчатых кристаллах;
- 2) *Strontium bromatum crystallisatum pulvis* — в мелких кристаллах, полученных кристаллизацией при помешивании;
- 3) *Strontium bromatum anhydricum pulvis*.

Бромистый стронций получают нейтрализацией бромистоводородной кислоты гидратом окиси стронция или же приливанием брома к находящейся под водой окиси стронция и восстановлением образовавшегося бромноватокислого стронция путем осторожного прокаливании с липовым углем. Прокаленный продукт растворяют в воде. Полученный тем или другим способом

раствор выпаривают до получения кристаллической корочки и дают спокойно остыть — для получения больших кристаллов, или помешивают — для получения кристаллической муки. Для получения безводного препарата прокаливают кристаллические отбросы в двустенном котле при помешивании, как описано при бромистом натрии.

Но даже так называемый «безводный» бромистый стронций, равно как и безводная натриевая соль, может терять при нагревании до 105° еще 5% воды.

Висмут и его соединения

Висмут. В. Ат. в. 208. Уд. в. 9,75. Темп. пл. 268° . Темп. затв. 242° . Трехатомен. Висмут — красновато-белый металл нерастворимый в разбавленных соляной и серной кислотах, растворимый в горячей концентрированной серной кислоте и в азотной кислоте при всякой температуре. Легко образует основные соли.

Для переработки на висмутовые соединения имеется в продаже довольно чистый металл, годный для непосредственной работы. Так, заводы Blaufarbenwerke во Фрейберге в Саксонии выпускают с гарантией металл, свободный от золота, серебра, свинца, мышьяка и теллура, с содержанием 99,85—99,95% висмута.

Однако, смотря по происхождению, имеются сорта, содержащие вышеупомянутые загрязнения в довольно большом процентном отношении; от них висмут должен быть освобожден до своей дальнейшей переработки. Кроме металлической формы висмут имеется в продаже в качестве сырья для переработки также и в виде хлорокиси висмута. Последняя получается при ряде металлургических процессов в качестве побочного продукта и ее легко можно перерабатывать на висмут (см. ниже).

Свинец выдает себя в металлическом висмуте уже своей структурой. Чистый висмут имеет крупнозернистое строение и легко измельчается; при загрязнениях свинцом висмут становится мелколистовидным и не измельчается.

Плав чистого висмута имеет желтоватый или желто-зеленый слой окиси на поверхности; если цвет переходит в красный или синевато-фиолетовый, то металл определенно загрязнен.

Самыми неприятными спутниками висмута являются мышьяк и теллур. От этих загрязнений при всяких обстоятельствах металл должен быть освобожден перед его переработкой на другие соединения. Испытания на мышьяк и теллур лучше всего производить следующим образом. Растворяют 1 г средней пробы в азотной кислоте и удаляют избыток последней выпариванием раствора с крепкой соляной кислотой. К концентрированному солянокислому раствору (который, конечно, должен быть свободен от азотной и азотистой кислот) прибавляют раствор хлористого олова. Если от этого сейчас же или в течение получаса наступает темное окрашивание, то необходимо обязательно произвести очистку металла. При отрицательном результате повторяют пробу с 5 г металла. Если и при второй пробе в течение

указанного времени не произойдет заметных изменений раствора, то металл можно без всяких сомнений брать в переработку.

Количественное определение висмута лучше всего производить в форме хлорокиси, так как это соединение лучше всего отделяется от загрязнений. Отвешенное количество металла или висмутового соединения растворяют в азотной кислоте, разбавляют водой и фильтруют. К фильтрату прибавляют соляной кислоты и выпаривают, причем азотная кислота удаляется.

Таким же образом удаляют большую часть соляной кислоты. Затем прибавляют небольшое количество раствора хлористого аммония и избыток воды. Висмут осаждается в виде хлорокиси. Ее промывают декантацией дистиллированной водой, собирают во взвешенный фильтр, промывают, высушивают и взвешивают.

Очистка загрязненного металла. Если металл содержит только незначительные количества мышьяка и теллура, то его берут на одну операцию 40 кг, в противном случае 20 кг, сплавляют в плавильном тигле со смесью 1,5 кг натриевой селитры и 3 кг технического едкого натра 93—95%-ного и при помешивании держат около 2 час. в расплавленном состоянии. Легко окисляющиеся составные части переходят в шлак с некоторым количеством окиси висмута. По охлаждении сплавленный висмут механически отделяют от шлака, причем при помощи твердой щетки и горячей воды по возможности отделяют от последних остатков шлака. Среднюю пробу полученного плава подвергают качественному испытанию, от которого зависит, признать ли металл достаточно чистым, или же очистка должна быть повторена еще раз. Иногда бывает, что металл дает не жидкий плава, а густую трудно разминающуюся кашу. Это означает, что в плаве находится много окиси висмута. Такой продукт нужно по охлаждении измельчить и по частям прибавлять к более чистым плавам.

Иногда, правда довольно редко, бывает, что висмут содержит селен. В азотнокислом растворе висмута в присутствии серебра он остается в форме нерастворимого селенистокислого серебра и может быть отфильтрован. Если же в селенсодержащем висмуте отсутствует серебро, то к нему прибавляют соответствующее количество серебросодержащего висмута или же такое количество металлического серебра, какое по предварительной пробе достаточно, чтобы перевести в нерастворимое состояние весь селен в форме селенистокислого серебра.

Для переработки на другие соединения очищенный металлический висмут измельчают. Оказалось целесообразным расплавлять металл и выливать черпаком через железное сито в холодную воду. Полученная таким образом металлическая дробь позволяет удобную переработку.

Висмут азотнокислый средний и основной

Висмут азотнокислый (*Bismuthum nitricum*). $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Мол. в. 484. Образует бесцветные призмы, кислой реакции; водой разлагается на основной азотнокислый висмут и азотную кислоту.