

**Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов**

# **Чистые химические вещества**

**Руководство по приготовлению неорганических  
реактивов и препаратов в лабораторных  
условиях**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 54  
ББК 24  
Ю11

Ю11 **Ю.В. Карякин**  
Чистые химические вещества: Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов – М.: Книга по Требованию, 2024. – 408 с.

**ISBN 978-5-458-45265-6**

Книга представляет собой 4-е переработанное и дополненное издание практического руководства по приготовлению чистых химических препаратов, в основном неорганических. Помимо методик синтеза и очистки приводятся важнейшие физические и химические характеристики веществ. В новом издании в отличие от предыдущего несколько расширен ассортимент реактивов, обновлены методики синтеза, кроме того, в водной части изложены основные современные методы получения чистых веществ. Книга предназначена для широкого круга читателей, занимающихся экспериментальной работой в различных областях химии. Она может служить также учебным пособием для студентов вузов и учащихся техникумов при работе в лабораториях неорганической и неорганического синтеза. Издание четвертое, переработанное и дополненное.

**ISBN 978-5-458-45265-6**

© 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.



**Ванадил**  
 сернокислый 78  
 хлористый 79  
**Висмут**  
 азотнокислый 80  
 — основной 81  
 окись 81  
 хлористый 82  
**Вода** 83  
 бромная 76  
 известковая 149  
 сероводородная 339  
 хлорная 382  
**Водород** 84  
 бромистый 165  
 иодистый 169  
 многосернистый 87  
 перекись 88  
 фтористый 197  
 хлористый 186  
**Вольфрам** трехокись 52  
**Гидразин** 90  
 гидрат 91  
 сернокислый 92  
 солянокислый 93  
**Гидроксиламин**  
 сернокислый 94  
 солянокислый 95  
**Железо** 95  
 бромистое 98  
 бромное 99  
 закись-окись 100  
 хлористое 106  
 хлорное 108  
**Железо(II)**  
 сернистое 102  
 сернокислое 104  
**Железо(II, III) окись** 100  
**Железо(III)**  
 азотнокислое 96  
 гидроокись 99  
 окись 101  
 сернокислое 105  
**Золото** 110  
**Известь**  
 белильная 111  
 натронная 111  
 хлорная 111  
**Иод** 112  
 однохлористый 114  
 пятиокись 53  
 треххлористый 114  
**Кадмий** 114  
 азотнокислый 115  
 окись 116

**Кадмий**  
 сернокислый 117  
 углекислый 118  
 уксуснокислый 118  
 хлористый 119  
**Кали**  
 едкое 125  
**Калий**  
 азотистокислый 120  
 азотнокислый 121  
 борофтористоводородный 122  
 бромистый 123  
 бромноватокислый 124  
 гидроокись 125  
 двухромовокислый 126  
 железистосинеродистый 126  
 железосинеродистый 127  
 иодистый 128  
 иодноватокислый 130  
 — кислый 130  
 иоднокислый 131  
 марганцовистокислый 132  
 марганцовокислый 133  
 надсернокислый 133  
 пироксернистокислый 135  
 пироксернокислый 136  
 пироксурьянокислый кислый 136  
 роданистый 137  
 сернокислый 138  
 — кислый 138  
 тиоуглекислый 139  
 углекислый 139  
 — кислый 140  
 фосфорнокислый двузамещенный 141  
 — однозамещенный 140  
 фтористый 142  
 — кислый 142  
 хлористый 143  
 хлорноватокислый 144  
 хлорнокислый 144  
 хромовокислый 145  
 цианистый 146  
 щавелевокислый 147  
**Калий-натрий**  
 виннокислый 134  
 углекислый 135  
**Кальций**  
 азотнокислый 148  
 гидроокись 149  
 окись 150  
 сернистый 151  
 сернокислый 151  
 углекислый 152  
 уксуснокислый 153  
 фтористый 153  
 хлористый 154  
**Карбосиликагель** 155  
**Квасцы** 156  
 алюмоаммонийные 156

## Квасцы

- аломакалиевые 157
- железоаммонийные 158
- хромокалиевые 158

## Кислород 159

## Кислота

- азотная 162
- борная 164
- бромистоводородная 165
- бромоватая 167
- вольфрамовая 168
- золотохлористоводородная 169
- иодистоводородная 169
- иодная 170
- иодноватая 171
- Каро 178
- кремневая 173
- кремневольфрамовая 174
- кремнемолибденовая 175
- кремнефтористоводородная 176
- марганцоватистая 225
- метаборная 165
- метафосфорная 176
- молибденовая 177
- мононадсерная 178
- мышьяковая 179
- нитрозилсерная 179
- оловянная 181
- ортоборная 164
- ортофосфорная 192
- пироксерная 182
- пирофосфорная 182
- плавиковая 197
- платинохлористоводородная 183
- селенистая 184
- селеновая 185
- серная 185
- синильная 203
- соляная 186
- теллуровая 190
- уксусная 190
- урановая 191
- фосфористая 192
- фосфорная 192
- фосфорноватая 193
- фосфорноватистая 194
- фосфорновольфрамовая 195
- фосфорномолибденовая 196
- фтористоводородная 197
- хлористоводородная 186
- хлорная 198
- хлорноватая 201
- хлорноватистая 202
- хлорсульфоновая 202
- цианистоводородная 203
- щавелевая 205

## Кобальт двухлористый 208

## Кобальт трехфтористый 212

## Кобальт(II)

- азотнокислый 206

## Кобальт (II)

- гидроокись 207
- сернокислый 211
- углекислый 213
- уксуснокислый 213

## Кобальт(III)

- гексамминохлорид 207
- окись 210

## Крахмал растворимый 214

## Кремний двуокись 214

## Литий

- алюмогидрид 215
- сернокислый 215
- углекислый 216
- хлористый 216

## Магнезиальная смесь 217

## Магний

- азотнокислый 217
- окись 218
- перекись 218
- сернокислый 219
- углекислый 220
- основной 220
- уксуснокислый 221
- хлористый 221
- хлорнокислый 222

## Марганец(II)

- азотнокислый 223
- окись 224
- сернокислый 226
- углекислый 226
- основной 229
- хлористый 229

## Марганец(IV) окись 225

## Медь 230

- бромистая 232
- бромная 232
- иодистая 234
- хлористая 240
- хлорная 241

## Медь(I) окись 235

## Медь(II)

- азотнокислая 231
- гидроокись 232
- окись 236
- сернокислая 237
- углекислая основная 238
- уксуснокислая 239

## Молибденовая жидкость 40

## Молибден трехокись 53

## Мышьяк 242

- пятиокись 55
- трехокись 54
- трехсернистый 242
- треххлористый 243

## Натр едкий 253

## Натрий 243

Натрий  
   азотистокислый 245  
   азотнокислый 246  
   амальгама 246  
   амид 247  
   борнокислый 249  
   бромистый 250  
   виннокислый 251  
   — кислый 251  
   висмутовокислый 251  
   вольфрамовокислый 252  
   гидроокись 253  
   гидросернистокислый 255  
   двухромовокислый 256  
   иодистый 257  
   иоднокислый кислый 258  
   кремнекислый 259  
   кремнефтористый 260  
   метаванадиевокислый 260  
   метамышьяковистокислый 261  
   метаниобиевокислый 262  
   метафосфорнокислый 262  
   муравьинокислый 263  
   мышьяковокислый 266  
   надборнокислый 263  
   надсернокислый 264  
   нитропруссидный 265  
   ортованадиевокислый 266  
   ортомышьяковокислый 266  
   перекись 267  
   пироксернистокислый 268  
   пироксернокислый 269  
   пирофосфорнокислый 269  
   — двузамещенный 270  
   пятисернистый 270  
   сернистокислый 271  
   — кислый 272  
   сернистый 272  
   серноватистокислый 273  
   сернокислый 274  
   — кислый 275  
   тетраборнокислый 249  
   углекислый 275  
   — кислый 276  
   уксуснокислый 277  
   фосфорноватистокислый 278  
   фосфорновольфрамовокислый 280  
   фосфорнокислый 283  
   — двузамещенный 282  
   — однозамещенный 281  
   фосфорномолибденовокислый 283  
   фтористый 284  
   хлористый 285  
   хлорноватистокислый 285  
   хлорноватокислый 286  
   хлорнокислый 287  
   щавелевокислый 288  
 Натрий-аммоний фосфорнокислый 248  
 Натрий-кобальт (III) азотисто-  
   кислый 258

Никель (II)  
   азотнокислый 288  
 Никель (II)  
   сернокислый 291  
   углекислый основной 291  
   хлористый 292  
 Никель(III) окись 290  
 Никель-аммоний сернокислый 289  
 Озон 293  
 Олово 295  
   хлористое 298  
   хлорное 299  
 Олово(II)  
   окись 296  
   сернокислое 297  
 Олово(IV)  
   окись 296  
   сернистое 297  
   сернокислое 298  
 Палладий хлористый 301  
 Платина 302  
   хлористая 303  
   хлорная 303  
 Пергидроль 88  
 Ртуть 304  
   бромистая 308  
   бромная 308  
   иодистая 309  
   иодная 309  
   хлористая 314  
   хлорная 314  
 Ртуть(I)  
   азотнокислая 306  
   окись 310  
   сернокислая 312  
 Ртуть(II)  
   азотнокислая 307  
   окись 311  
   сернистая 311  
   сернокислая 313  
   уксуснокислая 313  
 Свинец 315  
   амальгама 316  
   иодистый 318  
   хлористый 324  
 Свинец(II)  
   азотнокислый 316  
   гидроокись 317  
   окись 318  
   сернистый 321  
   сернокислый 322  
   углекислый 322  
   — основной 323  
   уксуснокислый 323  
   хромовокислый 325  
 Свинец(II, IV) окись 319  
 Свинец(IV) окись 320

Селен 325  
    двуокись 56  
Сера 327  
    бромистая 328  
    двуокись 56  
    трехокись 58  
    хлористая 329  
    шестифтористая 329  
Серебро 330  
    азотистоокислое 333  
    азотноокислое 333  
    бромистое 334  
    двуххромовоокислое 335  
    иодистое 335  
    окись 336  
    серноокислое 336  
    фтористое 337  
    хлористое 337  
    хромовоокислое 338  
Сероводород 338  
Сероуглерод 340  
Силикагель 173  
Соль Мора 340  
Стронций  
    азотноокислый 341  
    гидроокись 342  
    сернистый 342  
    углекислый 343  
    хлористый 344  
Сульфурил хлористый 345  
Сурик свинцовый 319  
Сурьма 346  
    пятиокись 61  
    пятисернистая 347  
    пятихлористая 348  
    трехокись 60  
    трехбромистая 349  
    трехсернистая 349  
    трехфтористая 350  
    треххлористая 351  
    хлористая основная 352  
Таллий(I) азотноокислый 352  
Теллур  
    двуокись 61  
    трехокись 62  
Тионил хлористый 353  
Титан  
    треххлористый 355  
    четырехбромистый 357  
    четыреххлористый 358  
Титан(III) серноокислый 355  
Титан(IV) окись 354  
Торий (IV)  
    азотноокислый 358  
    окись 359  
    серноокислый 359  
Углерод 360  
    двуокись 361  
    окись 362

Углерод  
    хлорокись 368  
    четыреххлористый 363  
Уголь активный 361  
    древесный 360  
    кровяной 361  
    сахарный 361  
Уран(V, VI) окись 364  
Уран(VI) окись 365  
Уранил  
    азотноокислый 366  
    гидроокись 191  
    окись 365  
    серноокислый 367  
    уксусноокислый 367  
Ферригель 100  
Фосген 368  
Фосфоний иодистый 368  
Фосфор 370  
    бромокись 371  
    пятибромистый 373  
    пятиокись 63  
    пятихлористый 373  
    трехбромистый 375  
    трехиодистый 376  
    трехокись 376  
    трехсернистый 378  
    треххлористый 378  
    хлорокись 380  
Фтор 381  
Хлор 382  
Хром 384  
    хлористый 389  
    хлорный 390  
Хром(III)  
    азотноокислый 385  
    гидроокись 386  
    окись 388  
    серноокислый 388  
Хром(VI) окись 64  
Царская водка 392  
Церий(III) серноокислый 395  
Церий(IV) окись 394  
Церий-аммоний азотноокислый 393  
Цинк 396  
    азотноокислый 397  
    амальгама 398  
    гидроокись 399  
    иодистый 399  
    окись 400  
    сернистый 401  
    серноокислый 402  
    углекислый 403  
    уксусноокислый 403  
    фосфористый 405  
    фосфорноокислый 406  
    хлористый 406  
Цинк-аммоний хлористый  
Цинк-уранил уксусноокислый 404



## ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ И ИХ ОЧИСТКА

Успехи химии за последние десятилетия исключительно велики и не менее значителен технический прогресс в области чистых веществ. За 30—40 лет изменилось в корне само понятие о чистом веществе (в частности, о «химически чистом») и возросли требования к реактивам лабораторного назначения. Создана заново новая отрасль химии, занимающаяся особо чистыми, сверхчистыми веществами.

Если 30 лет тому назад лучшие образцы реактивов содержали не менее  $1 \cdot 10^{-2}$  —  $1 \cdot 10^{-3}\%$  примесей многих элементов, то теперь выпускаются отечественные сверхчистые материалы, содержание отдельных примесей в которых не превышает  $1 \cdot 10^{-8}$  —  $1 \cdot 10^{-10}\%$ .

Следует иметь в виду, что при производстве чистых веществ, как правило, очень легко удастся снизить содержание примесей с 0,1—1% до сотых долей процента. Дальнейшая очистка является значительно более сложной и трудоемкой задачей. Снижение на один порядок содержания той или иной примеси, начиная с  $10^{-8}\%$ , требует применения специальных методов очистки.

Значительно возрастают трудности при работе с продуктами особой чистоты, содержащими примеси порядка  $10^{-5}\%$  и ниже. Выработка такой продукции требует специально оборудованных помещений с тщательно профильтрованным воздухом, полного отсутствия металлических предметов, использования посуды из пластмасс особых типов. Применение дистиллированной воды (даже дважды или трижды перегнанной) абсолютно недопустимо — можно применять лишь воду, прошедшую дополнительную очистку с помощью ионитов. Строжайшие меры принимаются также для устранения возможности попадания каких-либо загрязнений с рук или одежды работающих. Для этой цели, в частности, используется лавсановая спецодежда (не дающая ворсинок), особые туфли и резиновые перчатки.

При работе с реактивами надо всегда помнить, что снижение содержания примесей даже на один порядок приводит к очень резкому возрастанию (в геометрической прогрессии) цены реактива. Поэтому не следует использовать для малоответственных работ препараты высокой чистоты.

По существующему в Советском Союзе положению для реактивов установлены квалификации «чистый» (ч.), «чистый для анализа» (ч. д. а.), «химически чистый» (х. ч.) и «особо чистый» (ос. ч.), последняя иногда делится на несколько марок.

Реактивы квалификации «чистый» могут с успехом применяться в самых разнообразных лабораторных работах как учебного, так и производственного характера.

Реактивы «чистые для анализа», как показывает само название, предназначены для аналитических работ, выполняемых с большой точностью. Содержание примесей в препаратах ч. д. а. настолько мало, что обычно не вносит заметных погрешностей в результаты анализа. Эти реактивы вполне могут быть использованы в научно-исследовательских работах.

Наконец, реактивы квалификации «химически чистый» предназначены для ответственных научных исследований, они используются также в

аналитических лабораториях в качестве веществ, по которым устанавливаются титры рабочих растворов.

Эти три квалификации охватывают все реактивы общего назначения. Препараты более высокой очистки («особой чистоты») предназначены лишь для специальных целей, когда даже миллионные доли процента примеси являются совершенно недопустимыми. Основные потребители таких препаратов — промышленность полупроводниковых материалов, радиоэлектроника, квантовая электроника. Совершенно недопустимо и бессмысленно использовать дорогие вещества особой чистоты для выполнения рядовых аналитических и научных работ.

Вещества особой чистоты делятся на три класса\*. Класс А делится на подклассы А1 (содержание основного вещества 99,9%) и А2\*\* (99,99% основного вещества). Соответственно содержанию основного вещества различают подклассы В3, В4, В5 и В6. Наконец, ультрачистые вещества образуют класс С, делящийся на подклассы С7—С10.

Для различия подклассов веществ особой чистоты введена маркировка. На таре с реактивом каждого подкласса имеется этикетка особого цвета:

Подкласс	Цвет этикетки	Содержание основного компонента, %	Содержание примесей, %
А1	Коричневый	99,9	10-1
А2	Серый	99,99	10-2
В3	Синий	99,999	10-3
В4	Голубой	99,9999	10-4
В5	Темно-зеленый	99,99999	10-5
В6	Светло-зеленый	99,999999	10-6
С7	Красный	99,9999999	10-7
С8	Розовый	99,99999999	10-8
С9	Оранжевый	99,999999999	10-9
С10	Светло-желтый	99,9999999999	10-10

Существуют и другие методы классификации веществ особой чистоты. Так, в научно-исследовательском институте химических реактивов и особо чистых веществ (ИРЕА) предложено характеризовать чистоту препарата по суммарному содержанию определенного числа микропримесей. Например, для особо чистого  $\text{SiO}_2$  нормируется десять примесей (Al, В, Fe, Са, Mg, Na, P, Ti, Sn, Pb), причем общее содержание их не превышает  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . Для такого препарата устанавливается индекс «ос. ч.  $10^{-5}$ ». Для упаковки препаратов высокой чистоты необходимо полностью отказаться от стеклянной посуды, являющейся источником загрязнений. Поэтому чаще всего используют полиэтиленовые банки, еще лучше применять банки из тефлона (фторопласт-4).

Ассортимент чистых веществ, рассматриваемых в настоящей книге, рассчитан на работу в обычной химической лаборатории. Поэтому методика получения веществ особой чистоты, как правило, не приводится, за исключением тех случаев, когда высокая степень очистки может быть достигнута простыми операциями.

Ниже дается краткий обзор методов очистки, используемых в современном производстве реактивов\*\*\*.

\* У г а й Я. А. Введение в химию полупроводников. М., «Высшая школа», 1965. 332 с.

\*\* Цифра после буквы А характеризует число девяток после запятой.

\*\*\* Подробное теоретическое рассмотрение важнейших методов глубокой очистки дано в книге: С т е п и н Б. Д., Г о р ш т е й н И. Г., Б л ю м Г. З. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., «Химия», 1969. 480 с.

## Перекристаллизация

Из всех методов очистки солей и других твердых электролитов и органических соединений на первое место по применимости следует поставить перекристаллизацию. Это связано как с простотой процесса, так и с его эффективностью (во всяком случае, при грубой очистке).

Воспользовавшись повышением растворимости солей при нагревании, можно приготовить насыщенный при температуре кипения раствор, отфильтровать его от механических примесей и охладить; при этом зачастую удастся получить кристаллы достаточно чистой соли. Это связано с тем, что при охлаждении раствор оказывается пересыщенным только по отношению к основному веществу, в то время как соли — примеси, присутствующие в количестве долей процента, остаются в маточном растворе. Такова элементарная схема процесса перекристаллизации.

В действительности перекристаллизация протекает гораздо сложнее, так как ей может сопутствовать ряд процессов, значительно снижающих эффективность очистки при кристаллизации. Так, ионы или молекулы примесей могут быть механически захвачены образующимися кристаллами основного вещества (окклюзия, инклюзия). Неизбежна также большая или меньшая адсорбция ионов примесей на поверхности кристаллов, хотя при образовании крупных кристаллов, имеющих небольшую удельную поверхность, роль адсорбции невелика. Образование твердых растворов (изоморфизм) может иметь место в том случае, когда ионы основной соли и ионы примеси отличаются по размерам не более чем на 10—15% и оба вещества кристаллизуются в одинаковой системе. Тогда часть ионов основной соли в процессе роста кристаллов может быть замещена ионами примеси. Может происходить также захват посторонних ионов любого размера, связанный с нарастанием кристалла вокруг адсорбированных ионов. Такие ионы, поскольку они не входят в твердый раствор, представляют собой дефекты кристаллической решетки.

Вполне понятно, что разделение кристаллизацией изоморфных веществ в принципе невозможно. В этих случаях иногда приходится прибегать к особым приемам\*. Так, при очистке алюмоаммонийных квасцов, предназначенных для изготовления лазерных рубинов, не удастся перекристаллизацией избавиться от примеси  $\text{Fe}^{3+}$ , поскольку алюмоаммонийные и железоаммонийные квасцы изоморфны. При  $\text{pH}=2$  коэффициент очистки\*\* не превышает 10. Но если  $\text{Fe}^{3+}$  восстановить до  $\text{Fe}^{2+}$ , то изоморфизм устраняется и коэффициент очистки доходит до 100.

Эффективность очистки вещества перекристаллизацией зависит также от его растворимости. При растворимости вещества, лежащей в пределах 5—30%, очистка происходит значительно полнее, чем при растворимости 75—85%. Отсюда следует, что перекристаллизация нецелесообразна при очистке очень легко растворимых веществ.

Совокупность адсорбции, образования твердых растворов и захвата ионов характеризуются общим термином «соосаждение». Хотя на очистку вещества перекристаллизацией соосаждение влияет отрицательно, в других условиях оно является очень эффективным способом удаления малых количеств примесей (см. разд. «Адсорбция» и «Химическое осаждение»).

---

\* Вопросы теории и практики кристаллизации, в частности изоморфных веществ, рассмотрены в работах: Горштейн Г. И. Труды ИРЕА, 1951, т. 20, с. 3, 44, 64; 1963, т. 25, с. 123; 1967, т. 30, с. 441; Матусевич Л. Н., ЖПХ, 1960, т. 33, № 2, с. 316; ЖНХ, 1961, т. 6, № 5, с. 1020; Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., «Химия», 1968, 304 с.

\*\* Коэффициентом очистки называется отношение содержания примеси в неочищенном продукте к содержанию примеси в препарате после очистки.

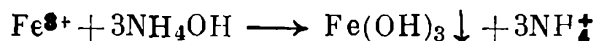
Во многих случаях перекристаллизацию приходится повторять несколько раз. Это зависит от так называемого коэффициента распределения, показывающего распределение примеси между кристаллами и раствором:

$$K = \frac{N_{\text{тв}}}{N_{\text{жидк}}}$$

где  $N$  — молярная доля примеси в твердой или жидкой фазе. Чем меньше этот коэффициент, тем полнее очистка при однократной кристаллизации (поскольку больше примеси остается в растворе). Многократная кристаллизация может быть проведена либо простым повторением процесса (дробная кристаллизация), либо в виде одного многоступенчатого процесса (метод кристаллизационной колонны). Вариантом многоступенчатой перекристаллизации является зонная плавка, рассмотренная ниже.

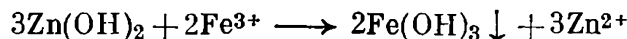
### Химическое осаждение

Одним из простейших методов разделения веществ, в частности очистки реактивов, является перевод примеси (или основного вещества) в осадок. Это может быть достигнуто, если при действии подходящего реагента удаляемый компонент смеси образует малорастворимое соединение, например, выделение примеси  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при действии  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



Значительно чаще приходится иметь дело с такими комбинациями ионов, каждый из которых может реагировать с реактивом — осадителем, давая малорастворимые вещества. В этом случае необходимо использовать различие в произведениях растворимости (ПР), создавая условия, в которых электролиты, имеющие наибольшую растворимость (наибольшее значение ПР), остаются в растворе. Так, для отделения примеси  $\text{Ba}^{2+}$  в солях  $\text{Sr}^{2+}$  достаточно добавить к раствору очищаемой соли небольшое количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если учесть, что  $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 0,87 \cdot 10^{-10}$ , а  $\text{ПР}_{\text{SrSO}_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$ , то ясно, что менее растворимый  $\text{BaSO}_4$  будет выпадать в первую очередь и только после почти полного его выделения оставшаяся  $\text{H}_2\text{SO}_4$  осадит некоторое количество  $\text{Sr}^{2+}$  в виде  $\text{SrSO}_4$ .

Часто для выделения примесей в виде осадков используют твердые фазы. Например, для удаления примеси  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{ZnSO}_4$  осаждают щелочью в небольшой части раствора смесь  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , отмывают осадок водой и вносят его в очищаемый раствор. Растворимости  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  резко отличаются ( $\text{ПР}_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$ ,  $\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$ ), поэтому более растворимый осадок  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  будет осаждаться из раствора  $\text{Fe}^{3+}$  в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



Процесс идет практически до конца, что следует из значения константы равновесия \*:

$$K = \frac{\text{ПР}_{\text{Zn}(\text{OH})_2}^3}{\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^2} = \frac{(7,1 \cdot 10^{-18})^3}{(3,2 \cdot 10^{-38})^2} = 3,5 \cdot 10^{22}$$

Большое значение имеют также методы разделения двух веществ, основанные на осаждении одного из них при одновременном связывании второго в устойчивый растворимый комплекс \*\*.

\* Эти расчеты носят ориентировочный характер, поскольку для концентрированных растворов солей следует заменить концентрации в выражениях для ПР активностями.

\*\* См., например, Находнова А. П., Кривобок В. И. Труды ИРЕА, 1963, т. 25, с. 479; Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Барханова Н. Н. Труды ИРЕА, 1967, т. 30, с. 265.

Зависимость характера осадка от условий осаждения применительно к получению чистых веществ изучалась В. А. Соколом и А. В. Бромбергом с сотр. \*.

В настоящее время все шире используются органические осадители, позволяющие добиваться высокой степени очистки от примесей, например, осаждение купфером или оксимами.

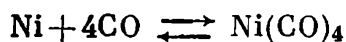
Широко применяется также метод соосаждения примесей с неорганическими или органическими коллекторами, т. е. с веществами, при осаждении которых одновременно соосаждается и удаляемая примесь. Этот метод обеспечивает очень высокую степень очистки, недостижимую при обычном осаждении \*\*. Так, для глубокой очистки раствора  $ZnSO_4$  от примеси As и др. добавляют  $Fe_2(SO_4)_3$ , а затем вносят пасту  $ZnCO_3$ . выпадающая  $Fe(OH)_3$  сорбирует из раствора примеси As, P и Sb.

## Транспортные реакции

Этот метод широко используется при получении особо чистых веществ для полупроводниковой техники и радиоэлектроники. Принцип его состоит в том, что очищаемое твердое или жидкое вещество А, взаимодействуя по обратимой реакции с газообразным веществом В, образует газообразный продукт С, переносимый (транспортируемый) в другую часть системы, где вследствие изменения условий происходит его разложение с выделением чистого вещества А:



Классическим примером транспортной реакции является очистка металлического никеля через его карбонил (метод Монда). Порошок никеля обрабатывают при 45—50 °С окисью углерода:



Газообразный  $Ni(CO)_4$  поступает в другую часть реакционного аппарата, где при 180—200 °С разлагается, давая чистый никель, а CO снова направляют в процесс.

Метод транспортных реакций применяется для получения различных чистых веществ как простых, так и сложных. В качестве транспортирующего агента часто используют галогены, галогеноводороды, водяной пар, кислород, водород и др. Например, при получении особо чистых Ni, Cu, Fe, Cr, Si, Ti, Hf, Th, V, Nb, Ta и U применяют иод.

Направление транспорта (из зоны с низкой температурой в зону с высокой температурой или наоборот) определяется термодинамическими свойствами (знаком теплового эффекта). При экзотермических реакциях транспорт вещества производится в более нагретую зону, как в приведенном примере с очисткой Ni \*\*\*.

Метод транспортных реакций удобен для очистки от элементов, отличающихся по своим химическим свойствам от основного элемента. Для глубокой очистки от элементов — аналогов он мало пригоден. Достоинством транспортных реакций является возможность проведения всех операций в стерильных условиях, поскольку эти реакции проходят в замкнутом объеме и без больших количеств реагентов.

\* Труды ИРЕА, 1967, т. 30, с. 342; Зав. лаб., 1963, т. 29, № 8, с. 956.

\*\* Горштейн Г. И., Куманева Г. А., Кифарова И. А. Труды ИРЕА, 1963, т. 25, с. 104.

\*\*\* Подробно о транспортных реакциях см. Шеффер Г. Химические транспортные реакции. Пер. с нем., под ред. Н. П. Лужной, М., «Мир», 1964, 190 с.; Новоселова А. В., Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1965, т. 1, с. 1010; Ж. Всесоюз. хим. общ. 1968, т. 13, № 5, с. 539.

## Дистилляция и ректификация

Очистка веществ дистилляцией основана на том, что при испарении смеси жидкости и пар получается обычно иного состава — происходит его обогащение легкокипящим компонентом смеси. Поэтому из многих смесей можно удалить легко кипящие примеси или, наоборот, перегнать основное вещество, оставив трудно кипящие примеси в перегонном аппарате. Часто приходится сталкиваться с системами, при перегонке которых все компоненты отгоняются в неизменном соотношении (азеотропные смеси). В этом случае разделения не происходит и очистка перегонкой невозможна. В качестве примеров азеотропных смесей можно привести водные растворы  $\text{HCl}$  (20,24%  $\text{HCl}$ ) и этилового спирта (95,57%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

Для получения чистых веществ (особенно при глубокой очистке) вместо простой дистилляции предпочитают использовать ректификацию, т. е. процесс, при котором происходит автоматическое сочетание процессов дистилляции и конденсации.

Не вдаваясь в теорию ректификации, укажем лишь, что в ректификационной колонне пар встречается с различными фракциями конденсата, при этом часть менее летучего компонента конденсируется из пара в жидкость, а часть более летучего компонента переходит из жидкости в пар. Проходя через множество полок («тарелок») ректификационной колонны, пар успевает настолько обогатиться более летучим компонентом, что на выходе из колонны практически содержит только этот компонент (или азеотропную смесь). Степень разделения зависит от того, насколько пар обедняется примесью по сравнению с жидкой фазой. Расчет показывает, что в современных лабораторных ректификационных колоннах высотой 1—2 м можно осуществить очистку в  $10^6$  раз (и более) \*, если даже содержание примеси в равновесном паре только на 10% меньше, чем в жидкости. Этим объясняется широкое использование дистилляции и ректификации в производстве чистых веществ. Ректификация используется для очистки не только жидких препаратов. Общеизвестно применение ректификации для разделения сжиженных газов (кислород, азот, инертные газы и т. д.).

В последние годы с помощью ректификации стали очищать многие твердые вещества, сравнительно легко испаряющиеся \*\*. Удалось успешно очистить хлористый алюминий (от Fe), серу (от Se),  $\text{SiCl}_4$ , Zn, Cd,  $\text{SbCl}_3$ . Содержание примесей понижается до  $10^{-4}$  и даже до  $10^{-7}\%$ . Таким образом, ректификация может быть отнесена к чрезвычайно эффективным методам глубокой очистки. Особенно эффективно протекают процессы ректификационной очистки при низких температурах; при повышении температуры резко возрастает загрязнение очищаемого вещества материалом аппаратуры.

## Экстракция

Экстракционный метод разделения веществ применяют уже в течение многих десятилетий, особенно в аналитической химии, но только в последнее время он приобрел очень важное значение для получения чистых и сверхчистых веществ \*\*\*. Метод основан на извлечении одного из компонентов раствора с помощью несмешивающегося с раствором органического растворителя. Экстрагируемый компонент распределяется между раствором и слоем орга-

---

\* Девятых Г. Г. Некоторые проблемы глубокой очистки веществ. Получение и анализ веществ высокой чистоты (материалы Всесоюзной конференции). М., «Наука», 1966. 299 с.

\*\* Нисельсон Л. А. и др. Получение и анализ веществ особой чистоты. М., «Наука», 1966. 299 с. См. с. 33, 38.

\*\*\* См., например, Труды ИРЕА, 1964, т. 26, с. 113, 392; 1965, т. 27, с. 251; 1967, т. 30, с. 109; 1966, т. 28, с. 219.