

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЛЕТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

З. А. Иофа

Лаборатория физ. химии МГУ

Заводское получение чистого глета, требующегося для свинцовоаккумуляторной промышленности, производства оптического стекла и резиновой промышленности, затруднено принципиальными особенностями существующих технических способов, к каковым, например, относятся методы обжигов металлического свинца в отражательных печах, способ Бартона и пр. При этих способах, во-первых, всегда остается некоторое количество неокисленного металлического свинца, а также происходит образование перекисленного свинца-сурика и, во-вторых, они дают глет, значительно более загрязненный примесями посторонних металлов (железом и сурьмой *), чем их было в исходном свинце. Кроме того, предъявляемые указанными выше производствами требования получения глета определенной структуры в смысле дисперсности и модификации кристаллов либо совсем неосуществимы, либо сопряжены с дорогостоящей добавочной обработкой глета (прокаливанием, отмучиванием, сушкой, помолом, отсевом). И наконец, по существующим способам получение глета в промышленности сопряжено с отравлением свинцовой пылью, количество которой в глетных цехах, как известно, превышает все нормы, допускаемые охраной труда.

Разработанный способ получения глета в водной среде ¹ в комбинации с электролитическим растворением свинца по методу проточных диафрагм ² удачно разрешает проблему производства глета и из него других свинцовых соединений с начала до конца в водной среде, что ставит эти производства по своей вредности на одну ступень с обычными химическими производствами.

Образование глета в водной среде при дегидратации гидроокиси свинца при высокой температуре щелочью было известно давно ³. Однако производство кристаллического глета мокрым способом, насколько нам известно, нигде до настоящего времени не осуществлено. Это объясняется тем, что до сих пор не были известны физико-химические условия, при которых происходит технически наиболее легко выполнимое и экономически выгодное образование кристаллического глета. Сам процесс дегидратации гидроокиси свинца в водной среде недостаточно изучен, что свидетельствуется противоречивостью взглядов на факторы, проводящие дегидратацию гидроокиси свинца, и на те условия при которых эта дегидратация возможна. ⁴

Э. Мюллер ⁵ получил наиболее устойчивые результаты, которые в главных чертах заключаются в том, что первым и главным фактором, проводящим дегидратацию гидрата свинца, является высокая концентрация щелочи и вторым — температура.

По Геутеру дегидратация гидрата начинается лишь в 5 н. щелочи. По Мюллеру, начиная с 2,13 н. кипящей щелочи, появляется глет оливково-зеленого, а от 11,8 н. — красного цвета. ⁶

* Железо попадает от металлических частей аппаратуры, а сурьма специально добавляется как катализатор для ускорения процесса окисления свинца.

Однако тот известный из литературы, а также нами неоднократно наблюдаемый факт, что кристаллический глет сам собою образуется в свинцовых растворах при продолжительном их стоянии (особенно при повышенной температуре), различных оттенков, заставил нас предпринять систематическую работу по специальному исследованию факторов и условий, способствующих превращению гидроокиси свинца в кристаллический глет.

Уже с самого начала этого исследования было с очевидностью обнаружено, что вопреки представлению упомянутых выше авторов кристаллический глет можно получать в весьма разбавленных растворах щелочи и что главным фактором, проводящим дегидратацию гидрата окиси свинца, является не высокая концентрация щелочи или температура, а присутствие в гидрате основных солей или, что то же, анионов какой-либо кислоты, могущей давать со свинцом растворимые соли.

Разноречивые результаты прежних работ были обусловлены различной степенью чистоты гидроокиси свинца в смысле содержания в нем анионов кислоты. В работе Мюллера уделено особое внимание получению однообразного химически-чистого гидрата, поэтому его результаты более устойчивы и определены, но он, однако, работал как раз с наиболее плохо дегидратирующимся гидратом, вследствие почти полного отсутствия в нем анионов какой-либо кислоты.

Метод работы

Изучение процесса дегидратации гидроокиси свинца производилось в аппарате, состоящем из 5 сосудов в термостате, снабженных мешалками, вращающимися с одинаковой скоростью. В каждый из 5 сосудов помещалось одинаковое количество одного и того же гидрата, добавлялась горячая вода, приводились в действие мешалки, и когда внутри сосудов температура устанавливалась, добавлялось определенное количество катализирующих прибавок и наблюдалось время, протекающее до начала, а также до конца образования глета.

Основные модификации глета рассматривались под микроскопом и анализировались на PbO , CO_2 и H_2O . Оставшийся после осаждения глета раствор также анализировался на содержание в нем щелочи и свинца.

1. Дегидратация химически-чистого гидрата окиси свинца

Гидрат готовился медленным вливанием при помешивании 2 н. раствора уксуснокислого свинца в 1 н. раствор едкого натра, взятый с избытком в 10%. Осадок промывался сначала декантированием, а затем в бюхнеровской воронке 0,002 н. раствором $NaOH$ и под конец — чистой водой. Вода для этих растворов, а также для промывания гидрата, освобождалась от углекислоты с помощью кипячения и продувания очищенного азота.

Полученный гидрат содержал 75% $3PbO \cdot H_2O$ и под микроскопом имел вид мелких, округлых, почти одинакового размера, сильно преломляющих свет зернышек величиной 0,2 — 0,8 μ .⁷

Из табл. 1 и 2 можно видеть, что приготовленный таким образом гидрат не дегидратируется в течение 4 час. при 100° ни в чистой воде, ни в растворе едкого натра (до 0,5 н. концентрации).

Этот результат совпадает с данными Мюллера и других исследователей.

Если в смесь гидрата с водой прибавить уксусной или хлорной кислоты, то через несколько минут наблюдается образование канареечно-желтых или зеленовато-желтых хорошо образованных кристаллов глета (рис. 1 и 4).

Чем больше прибавлено кислоты (до предела, соответствующего равенству эквивалентов), тем быстрее происходит образование глета.

ТАБЛИЦА 1

Гидрата окси свинца 75% в з	H ₂ O	t в со- уде °C	Добавлено		Время в минутах до обра- зования глет	№ рис.	Наблюдения
				экв.			
25,0	100,0	100	—	—	> 250	—	Глета не образовалось
25,0	100,0	100	NaOH	0,005	> 250	—	То же
25,0	100,0	100	—	0,05	> 250	—	То же
25,0	100,0	100	CH ₃ COOH	0,0005	26	1	Глет канареечно-желтый
25,0	100,0	100	"	0,005	15	1	То же
30,0	100,0	98	—	—	220	—	Глета не образовалось
30,0	100,0	98	CH ₃ COOH	0,0002	45	1	Глет канареечно-желтый
30,0	100,0	98	"	0,0006	32	1	То же
30,0	100,0	98	"	0,0012	40	1	"
30,0	100,0	98	"	0,034	16	4	"
25,0	100,0	98	CH ₃ COOH	0,00067	40	1	Глет канареечно-желтый
25,0	100,0	98	"	0,0034	23	1	То же
25,0	100,0	98	"	0,034	18	4	"
25,0	100,0	98	"	0,1	30	4	"
25,0	100,0	98	HClO ₄	0,01	38	4	"

ТАБЛИЦА 2

Гидрат окси 75% в з	H ₂ O	t °C	Добавлено			Время в минутах до обра- зов глета	№ рис.	Наблюдения
			—	з	экв.			
30,0	100,0	97	—	—	—	> 90	—	Глета не образовалось
30,0	100,0	97	CH ₃ COOH	0,5	0,008	15	1	Глет зеленовато-желтый
30,0	100,0	97	Na OH	—	0,025	> 90	—	Глета не образовалось
30,0	100,0	97	Pb(ClO ₃) ₂	1,9	0,01	45	2	Глет зеленовато-желтый
30,0	100,0	97	HClO ₄	—	0,01	28	4	То же
30,0	100,0	96	Pb(NO ₃) ₂	0,82	0,005	100	—	Образов. незначит. ко- личество глета
30,0	100,0	96	Pb(CH ₃ COO) ₂	0,95	0,005	45	2	Глет зеленовато-желтый
30,0	100,0	96	Pb(ClO ₃) ₂	0,95	0,005	80	2	То же
30,0	100,0	96	Pb(ClO ₄) ₂	—	0,005	70	2	"
30,0	100,0	96	—	—	—	> 150	—	Глета не образовалось

Количество кислоты, которое способно производить дегидратацию, может быть весьма невелико: от 0,001 экв. на 1 экв. гидрата окиси свинца.

Ряд опытов, помещенный в табл. 2, свидетельствует, что подобно кислотам дегидратируют растворимые свинцовые соли, однако медленнее первых.

Как кислоты, так и их свинцовые соли по их дегидратирующей способности могут быть расположены в ряд. На первом месте в этом ряду надо поставить уксусную кислоту, затем хлорную и хлорноватую и, наконец, на последнем месте — азотную кислоту.

При добавлении в дегидратирующую смесь кристаллов глета (имеющих структуру, аналогичную получаемым) скорость дегидратации увеличивается. Табл. 3 показывает, что образование кристаллического глета происходит также при прибавлении натровых солей уксусной и хлорноватой кислот, однако значительно медленнее, чем при добавлении свинцовых солей и, в особенности, кислот.

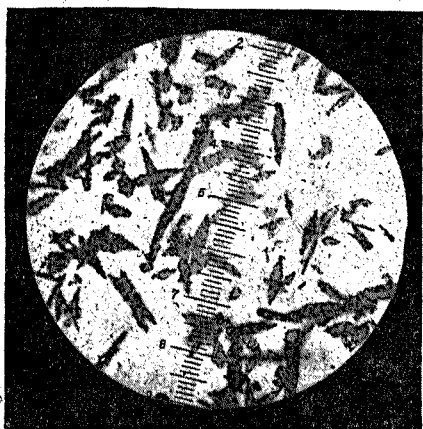


Рис. 1. 1 дел. = 2,75 μ . Канареечно-желтый и зеленовато-желтый.

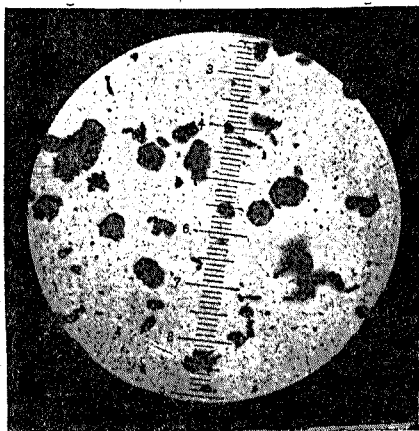


Рис. 2. 1 дел. = 12 μ . Зеленовато-желтый.

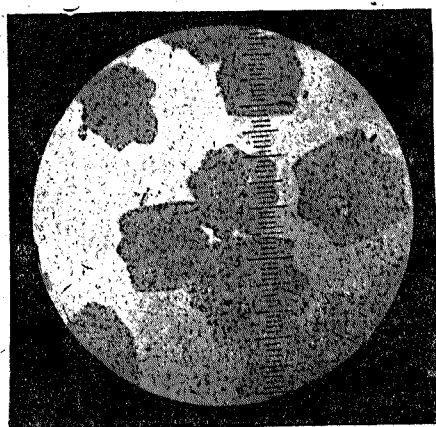


Рис. 3. 1 дел. = 12 μ . Зеленовато-желтый и канареечно-желтый.

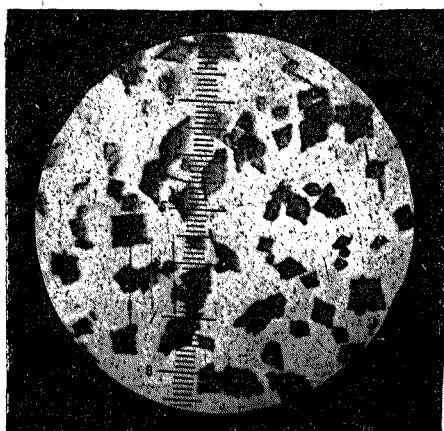


Рис. 4. 1 дел. = 2,75 μ . Канареечно-желтый и оливково-зеленовато-желтый.

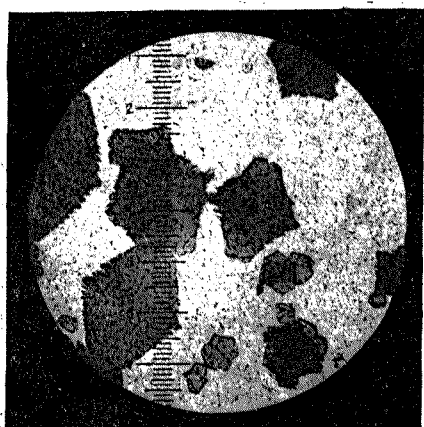


Рис. 5. 1 дел. = 12 μ . Канареечно-желтый.

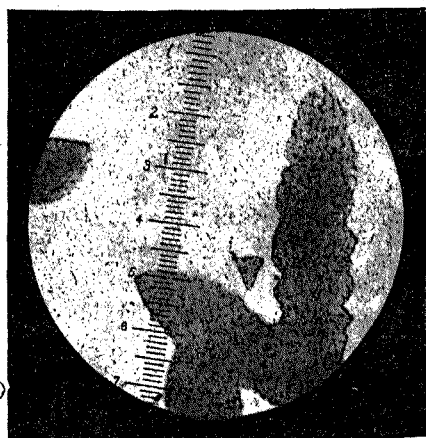


Рис. 6. 1 дел. = 12 μ . Оливково-зеленый.

ТАБЛИЦА 3

Гидрат 75% г	H ₂ O	t °C	Прибавлено		Время до нача- ла обра- зования глетта	Наблюдения
				экв.		
25,0	100,0	100	NaClO ₃	0,01	48	Небольшое количество глетта
25,0	100,0	100	NaCH ₃ COO	0,01	42	То же
25,0	100,0	100	NaClO ₃	0,01		
25,0	100,0	100	Pb(ClO ₃) ₂	0,005	28	Глет зеленовато-желтый
25,0	100,0	100	Pb(CH ₃ COO) ₂	0,01	30	То же
25,0	100,0	100	NaClO ₃	0,01		
25,0	100,0	100	Pb(ClO ₃) ₂	0,005	37	

Прибавление натровой соли одновременно со свинцовой мало увеличивает скорость дегидратации.

Дегидратирующее действие натровых солей можно объяснить тем, что двойным обменом с гидроокисью свинца они также дают основные соли, через промежуточное разложение которых и происходит образование глетта (см. далее). Однако вследствие одновременного образования едкого натра условия образования глетта менее благоприятны. Глет получается серого оттенка, что связано с неоднородностью и разрушением кристаллов.

2. Дегидратация кислого гидрата окиси свинца

При обработке гидроокиси свинца кислотами или свинцовыми солями при комнатной температуре дегидратация не происходит. Гидрат при такой обработке видоизменяет свою структуру, внешний вид и свойства вследствие перехода в более кислые соединения свинца⁸.

Такой „равновесно-кислый“ гидрат* в отличие от химически-чистого („равновесно-щелочного“) дегидратируется при высокой температуре уже не кислотами, а раствором слабой щелочи или даже чистой водой (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Гидрат 75% г	Добавлено для пере- вода в равновесно-ки- слую форму при 15°			Прибавлено для де- гидратации при 96°		Время в мин. до образов. глетта	№ рис.	Наблюдения	
	H ₂ O		г	H ₂ O	экв.				
50,0	50,0	—	—	75,0	—	> 100	—	Глетта не образовалось	
50,0	50,0	CH ₃ COOH	1,0	75,0	—	15	5	Глет канареечно-желтый	
50,0	50,0	"	0,5	75,0	—	8	5	То же	
50,0	50,0	"	1,0	75,0	—	6	5	"	
50,0	50,0	"	0,5	75,0	NaOH	0,01	2	3	"
25,0	25,0	Pb(CH ₃ COO) ₂	1,0	75,0	—	40	2	Глет зеленовато-желтый	
25,0	25,0	"	1,0	75,0	NaCH ₃ COO	0,05	10	2	То же
25,0	25,0	"	1,0	75,0	—	3	2	"	
25,0	25,0	CH ₃ COOH	0,5	75,0	—	7	3	"	
25,0	25,0	"	1,0	75,0	NaOH	0,05	3	5	Глет канареечно-желтый

* Равновесно-кислый гидрат под микроскопом представляет собою слабо преломляющие свет игольчатые кристаллы величиной $0,4 \times 48 \mu$ с примесью мелких, округлых, сильно преломляющих свет зернышек чистого гидрата.

Чем больше анионов кислоты введено в гидрат и чем больше щелочность дегидратирующего горячего раствора, тем быстрее происходит образование кристаллического глета.

ТАБЛИЦА 5

Гидрата 75% 2	Добавлено при 15°			Добавлено для дегидратации при 98°			Время в мин.	Наблюдения
	H ₂ O		экв.	H ₂ O		экв.		
25,0	25,0	—	—	100,0	—	—	>60	Глета не образовалось
25,0	25,0	Pb(CH ₃ COO) ₂	0,005	75,0	NaOH	0,01	2	Глет зеленовато-желтый
25,0	25,0	Pb(ClO ₃) ₂	0,005	75,0	.	0,01	4	То же
25,0	25,0	Pb(ClO ₄) ₂	0,005	75,0	.	0,01	3	
25,0	25,0	Pb(NO ₃) ₂	0,005	75,0	.	0,01	8	Глет темнозеленый

Анионы кислот по своей способности проводить дегидратацию можно расположить в ряд, аналогичный вышеуказанному.

С повышением концентрации щелочи в растворе, как видно из табл. 6, цвет кристаллов получаемого глета изменяется в следующем порядке: светло-зеленовато-желтый, золотисто-зеленый, светло-розовый, розовый и красный.

ТАБЛИЦА 6

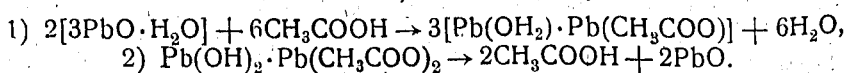
Гидрата 2	Добавлено при 15°			Добавлено при 96°			Время в мин.	Наблюдения
	H ₂ O		экв.	H ₂ O		экв.		
25,0	25,0	Pb(CH ₃ COO) ₂	0,005	75,0	NaOH	0,01	3	Глет зеленовато-желтый
25,0	25,0	"	0,005	75,0	.	0,04	2	светлорозовый
25,0	25,0	"	0,005	75,0	.	0,08	2	розовый
25,0	25,0	"	0,02	75,0	"	0,01	2	зеленовато-желтый
25,0	25,0	"	0,02	75,0	"	0,08	2	светлорозовый

Структура и величина кристаллов с увеличением щелочности дегидратирующего раствора также меняются.

Помимо способа, указанного в табл. 4, 5 и 6, „равновесно-кислый гидрат“ легко получается медленным вливанием раствора щелочи в раствор какой-либо свинцовой соли⁴. Табл. 7 иллюстрирует проведение такого гидрата при образовании из него кристаллического глета.

Приведенные результаты опытов показывают, что несмотря на то, что при 100° стабильной системой является глет и вода⁹ х.-ч. гидрат окиси свинца при этой температуре (в растворе щелочи ниже 2,13 н.) может оставаться неопределенно долгое время, не дегидратируясь, если в нем нет примеси анионов кислоты.

Процесс дегидратации гидроксида свинца, как видно из приведенного материала, происходит через промежуточное образование и последующее расщепление основных свинцовых солей, согласно следующей схеме:



Из этих двух уравнений видна роль кислоты. Для осуществления этой цепной каталитической реакции необходима высокая температура и определенная концентрация промежуточного продукта — основной свинцовой соли.

ТАБЛИЦА 7

Гидрат 70% г	H ₂ O	t °C	Добавлено		Время в мин. до образов глет	№ рис.	Наблюдения
				экв.			

Гидрат из уксуснокислого свинца

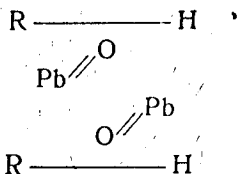
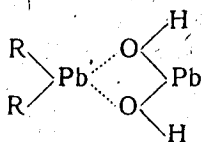
25,0	100,0	97	NaOH	0,05	3	8	Глет красно-розовый
25,0	100,0	97	"	0,02	3	7	" светлорозовый
25,0	100,0	97	"	0,01	4	3	" селеновато-желтый
25,0	100,0	97	H ₂ O	10 см ³	8	3	То же

Гидрат из хлорноватокислого свинца

25,0	100,0	97	H ₂ O	10 мл	> 60	—	Не дегидратируется
25,0	100,0	97	NaOH	0,005	5	3	Глет селеновато-желтый
25,0	100,0	97	"	0,02	3	3	" " "
25,0	100,0	97	"	0,05	3	7	" розовый
25,0	100,0	97	"	0,1	3	8	" красно-розовый

По теории Вернера основные свинцовые соли принадлежат к двудерным координационным соединениям, в которых центральные атомы свинца двусторонне соединены между собой через гидроксильные группы. Такие соединения обозначаются: „Öl-Verbindungen“¹⁰.

Исходя из указанного строения молекулы основной свинцовой соли, механизм расщепления последней может быть представлен в следующем виде:



3. Получение кристаллического глета непосредственно из растворов

Исходя из вышеизложенного представления о механизме процесса дегидратации гидроокиси свинца, можно заключить, что образование кристаллического глета будет происходить также при сливании в горячем состоянии раствора свинцовой соли с раствором щелочи.

При эквивалентном или избыточном количестве раствора щелочи в зависимости от скорости и порядка сливания должны появляться либо гидрат окиси свинца, либо основные свинцовые соли.

Для образования глета необходимо, чтобы скорость образования, а также расщепления на кристаллический глет основных солей, была больше, чем скорость образования гидрата окиси свинца. Чем выше температура, чем больше концентрация промежуточно образующихся основных солей и чем выше концентрация раствора щелочи, в среде которого происходит расщепление основной соли, тем более благоприятны условия для образования глета.

Концентрация промежуточных основных солей свинца должна зависеть, помимо концентрации растворов, главным образом от порядка и скорости сливания последних. При быстром вливании раствора щелочи в раствор свинцовой соли получается более высокая концентрация основных солей. Все эти

предположения, как видно из нижеприведенных опытных данных, вполне оправдались.

Легче всего кристаллический глет получается из раствора уксусносвинцовой соли, причем как этот раствор, так и раствор щелочи могут иметь весьма небольшую концентрацию ($\sim 0,01$ н.).

В случае хлорно и хлорноватокислых свинцовых солей растворы должны быть более концентрированными (от 0,1 н.). Непосредственно из водных растворов глет в большинстве случаев получается в виде блестящих золотистых оттенков.

Под микроскопом (рис. 7—8) эти кристаллы представляют собой различной часто значительной величины прозрачные зеленоватые таблички или чешуйки с трещинами и вкраплениями очень мелких кристаллов иного кристаллического строения, окрашенных в красный цвет.

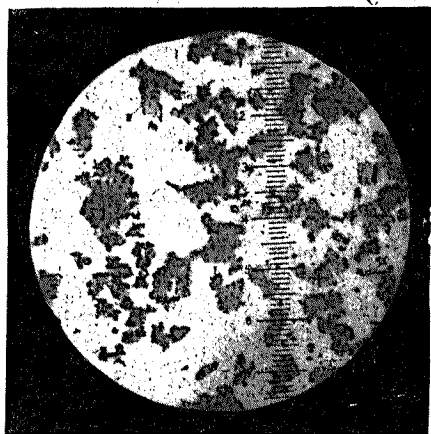


Рис. 7. 1 дел. = 12 μ . Золотисто-розовый.

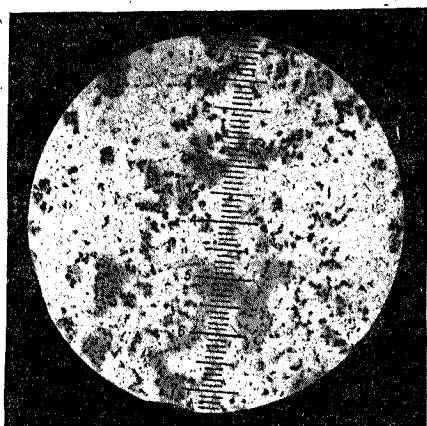


Рис. 8. 1 дел. = 2 μ . Розовый и красновато-розовый.

Табл. 8 и 9 показывают влияние порядка сливания и температуры на внешний вид, плотность и дисперсность глета. Вливание свинцового раствора в раствор щелочи, перемешивание раствора, а также более высокая температура создают условия для образования более мелких и красноватых кристаллов глета. Более сильное влияние в этом же направлении оказывает избыток щелочи.

ТАБЛИЦА 8

Раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$		Раствор			Порядок сливания	t °C	Наблюдения
объем	конц.	объем	конц.				
100	1	250	0,41	медленно	$\text{OH}' \rightarrow \text{Pb}''$	75	Глет светло-золотисто-желтого цвета
100	1	250	0,41	быстро	$\text{Pb}'' \rightarrow \text{OH}'$	75	золотистого цвета
100	1	250	0,41		$\text{OH}' \rightarrow \text{Pb}''$	88	желто-розов.
100	1	250	0,41		$\text{Pb}'' \rightarrow \text{OH}'$	95	кирпично-розов. цвета
100	1	250	0,41	.	$\text{OH}' \rightarrow \text{Pb}''$	100	краснов.-розов. цвета

ТАБЛИЦА 9

Раствор $Pb(ClO_4)_2$		Раствор		Порядок сливания	Осадок	Конц. ОН в филь- рате	РЬ ^{..} в филь- рате
объем	конц.	объем	конц.				
400	0,562	920	0,248	$Pb^{..} \rightarrow OH'$ оч. медл.	Получ. гидрат	—	Следы
400	0,562	—	—	$OH' \rightarrow Pb^{..}$ медл.	Желтый глет	0,0015	Нет
400	0,562	—	—	"	то же	0,0015	"
400	0,562	456	0,496	"	Глет золот-желтый	0,002	"
400	0,562	—	—	$Pb^{..} \rightarrow OH'$ быстро	" розовый	0,003	"
400	0,562	—	—	$OH' \rightarrow Pb^{..}$	" светлорозовый	0,002	"

ТАБЛИЦА 10

 $t = 100^\circ$

Объем 0,475 н. $Pb(ClO_4)_2$ мл	Объем 0,456 н. NaOH мл	Избыток NaOH в %	Получен кристал. лич. глет	№ рис.	Фильтрат после освобожд. от глета	
					Конц. ОН'	РЬ ^{..}
288	300	Экв. кол.	Светлорозов.	7	0,001	Нет
288	305	1,5	Розовый	7	0,003	"
288	307	3	"	7	0,009	"
288	366	22	Красно-розов.	8	0,039	Есть
288	432	44	"	8	0,08	"

Интересно отметить, что при получении глета непосредственно из растворов также можно наблюдать появление промежуточно образующихся основных солей свинца в виде белого обильного осадка. Длительность существования этого осадка во время процесса образования глета — от 1 до 60 сек., после чего он исчезает (расщепляясь полностью переходит в кристаллический глет).

Промежуточно образующиеся основные уксусносвинцовые соли весьма обильно гидратированы. При сливании в горячем состоянии раствора щелочи в ацетатный раствор свинца (определенной концентрации) выпадающие основные соли свинца связывают такое большое количество воды, что весь раствор створаживается или превращается в студнеобразную массу. Дальнейшее прибавление к этой массе избытка горячего раствора щелочи расщепляет основные соли в кристаллический глет большей частью розового цвета. Хлорноватокислые и хлорнокислые основные соли гидратированы значительно меньше, так как створаживание смеси не наблюдалось. Образование кристаллического глета может совсем не произойти, если исходить из очень слабых растворов ($< 0,05$ н) и при очень медленном их сливании, а также при загрязнении растворов веществами, парализующими рост кристаллов (коллоидными, дубильными веществами и пр.).

4. Получение глета из электролитических растворов

Для опытов, указанных в трех последних таблицах, исходными растворами для приготовления глета служили электролиты (анолит и католит), получаемые при электролитическом растворении свинца по методу проточных

диафрагм. Эти таблицы показывают, что из растворов, получаемых при практическом электролизе непосредственным их сливанием, легко получить кристаллический глет различного вида и оттенков, причем после осаждения глета фильтрат совершенно может не содержать ионов свинца [реактив $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $(\text{COOH})_2$] и концентрация OH^- в нем от 0,001 до 0,005 н. Это как раз те условия, которые определяют регенерацию электролита для возможности обращать его вновь в процесс электролиза по упомянутому методу для питания электролитических ванн.

Однако в целях экономии энергии, затрачиваемой на нагрев больших объемов мало концентрированных растворов, получаемых при электролизе (около 0,6 н. Pb^{2+} в анализе и 0,3 н. щелочи в катализе), а также для большей возможности варьировать физико-химический характер глета, нами разработан комбинированный способ. Получение электролитического глета по этому способу проводится в три стадии. Первая стадия — осаждение на холоду гидрата окиси свинца и одновременная регенерация электролита. Вторая стадия — превращения гидрата в равновесно-кислую форму прибавлением при нагревании небольшого количества анолитного раствора. Третья стадия — получение кристаллического глета сливанием в горячем состоянии смеси гидрокиси свинца и анолита с определенным количеством кипящего катодитного раствора.

ТАБЛИЦА 11

1-я стадия				2-я стадия		3-я стадия				Цвет получен- ного глета	Фильтрат	
Католит		Анолит		Добавлено анолита		Католит		Порядок сливания	Избыток про- тив стехиомет- рич. соотно. в %		Конц. OH ⁻	Pb ⁺⁺
конц.	объем	конц.	объем	конц.	объем	конц.	объем					
0,25	1000	0,475	586	0,475	150	0,25	315	Pb ⁺⁺ →OH ⁻ быстро	6,3	Розов.-желтый	0,001	Нет
0,25	500	0,475	290	0,475	75	0,25	180	OH ⁻ →Pb ⁺⁺ быстро	1,9	Золот.-желтый	0,001	.
0,25	500	0,475	290	0,475	75	0,25	200	OH ⁻ →Pb ⁺⁺ медл.	1,00	.	0,005	"
0,25	500	0,475	300	0,475	75	0,25	240	OH ⁻ →Pb ⁺⁺ быстро	3,8	Розов.-желтый	0,007	"
0,25	2250	0,475	1350	0,475	340	0,25	1150	OH ⁻ →Pb ⁺⁺ медл.	5,9	Золот.-желтый	0,01	"
0,25	500	0,475	290	0,475	75	0,25	300	OH ⁻ →Pb ⁺⁺ быстро	15,4	Розовый	0,015	Следы
0,25	500	0,475	290	0,475	75	0,25	376	Pb ⁺⁺ →OH ⁻ быстро	26,4	Красно-розовый	0,04	Есть

Этот комбинированный метод дает возможность: 1) преобладающее количество электролита регенерировать на холоду (при $30-40^\circ$)² и нагреванию до 100° подвергать лишь сравнительно небольшой объем растворов, 2) полную регенерацию электролитов проводить также и в третьей стадии — при получении глета и 3) при образовании глета из равновесно-кислого гидрата имеется возможность в значительно большей мере, чем непосредственно из растворов, варьировать цвет, плотность и дисперсность глета изменением стехиометрических соотношений щелочи и свинцового раствора, абсолютной концентрации щелочи, а также изменением скорости перемешивания.

При избытке ионов свинца против стехиометрического соотношения глет получается легкий, рыхлый, желтоватых и зеленоватых оттенков и с значитель-

ным содержанием в связанном состоянии анионов электролита, отмываемых с большим трудом и с потерей веса промываемого глета.

При избытке щелочи глет получается золотистого, розоватого и красного оттенка, обладающий большей плотностью, легко и полностью отмывающийся от анионов электролита.

После промывки глет просушивался при 130—180°. При этой температуре одновременно с полным удалением влаги происходит разложение карбонатов свинца, которые после промывки всегда содержатся в этих глетах в количестве от 0,1 до 3%. Ни внешний вид, ни цвет глета при таком прокаливании почти не изменяется.

Выводы

1. Главным фактором, при наличии которого происходит превращение гидроокиси свинца в кристаллический глет, является не высокая концентрация щелочи или высокая температура, как это предполагалось ранее, а присутствие в реакционной смеси растворимых свинцовых солей или анионов какой-либо кислоты, дающих со свинцом растворимые соли. Отсюда следует, что:

2. Не существует какого-либо минимума концентрации щелочи, которая способна еще дегидратировать гидроокись свинца.

3. Гидроокись свинца, содержащая весьма небольшое количество анионов кислоты, связанных со свинцом (уксусной, хлорной, хлорноватой и азотной), дегидратируется при нагревании до 100° в течение нескольких минут, щелочью любой концентрации и даже чистой водой.

4. Химически-чистый гидрат окиси свинца, полученный тщательным промыванием слабой щелочью (например по способу Мюллера), также может быть быстро дегидратирован с получением кристаллического глета, однако не щелочью, а слабым раствором кислоты.

5. Скорость дегидратации зависит главным образом от температуры, затем от концентрации присутствующих в дегидратируемой смеси растворимых свинцовых солей и, наконец, в значительно меньшей мере от концентрации щелочи в дегидратирующей жидкости.

6. Присутствие зародышей кристаллического глета, а также перемешивание ускоряет процесс дегидратации.

7. Анионы кислот, присутствие которых необходимо для процесса дегидратации, реагируют не одинаково. По активности в этом процессе их можно расположить в следующий ряд: $\text{CH}_3\text{COO}' - \text{ClO}_4' - \text{ClO}_3' - \text{NO}_3'$.

8. Варируя абсолютные и относительные концентрации участвующих в процессе дегидратации веществ, а также температуру и перемешивание, можно получать кристаллический глет различной величины, цвета и структуры кристаллов. Соответственно изменению оттенка цвета глета от желтого до красного, увеличивается плотность и уменьшается реакционная способность глета, но она во всех случаях значительно выше, чем у глетов, полученных огнемным путем.

9. Во всех случаях образование глета происходит через промежуточное образование и последующее расщепление основных солей свинца.

Это подтверждается тем фактом, что „равновесно-кислый гидрат“ дегидратируется слабым раствором щелочи и чистой водой, в то время как „равновесно-щелочной“ — разбавленным раствором кислоты. В последнем случае прибавление небольшого количества кислоты вполне достаточно, чтобы превратить в глет большое количество гидрата (на 1 экв. гидроокиси свинца 0,001 экв. уксусной кислоты).

10. Описанный механизм образования кристаллического глета в водной среде, кроме того, подтверждается тем фактом, что глет получается также при непосредственном сливании нагретых до 100° щелочного раствора с раствором какой-либо свинцовой соли, и что в этом случае также можно наблюдать вре-

менное появление промежуточных превращающихся в глет основных свинцовых солей в виде обильного белого осадка.

11. Наибольшая практическая ценность и преимущество настоящего метода проявляются в связи с электролитическим способом растворения свинца методом проточных диафрагм. В этом случае для получения глета непосредственно служат анолитный и католитный растворы.

Как из этих растворов, так и комбинированным методом — из равновесного-кислого гидрата, получаемого из электролитических же растворов, одновременно с получением кристаллического глета происходит регенерация электролита, что позволяет без какой-либо специальной обработки вновь обрабатывать его для питания электролитических ванн.

12. „Электролитический глет“, получаемый описанным способом, отличается: а) высокой степенью чистоты: отсутствием примеси металлического свинца, сурика и многих металлов, загрязнявших исходный металлический свинец; б) весьма разнообразной модификацией кристаллов, различной плотностью и дисперсностью в зависимости от физико-химических условий получения; в) способностью легко и полно отмываться от электролита, в среде которого он получается; г) большой реакционной способностью, что позволяет с успехом применять его не только как таковой для аккумуляторного дела, оптического стекла и резиновой промышленности, но и также для дальнейшей переработки в различные свинцовые соединения, например в сурик, крона и свинцовые белила.

13. Производство „электролитического глета“ отличается почти полной безвредностью, так как с момента загрузки анодов до момента сушки готового глета все операции (электролиз и дегидратация) протекают в водной среде.

Поступило в Редакцию
15 июля 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иофа З. А. и наследники Шпитальского Е. И., Авт. свид. на изобретение № 15036. — 2. Иофа, З. А., Ж. П. Х. 8, (1935). — 3. Marx, J. pr. Ch. 3, 217 (1834); Mitscherlich, l. c. 19, 451 (1840); Kohlschütter und Tücher, Z. Elektroch. 27, 225 (1921); Abegg, Hdb. der anorg. Ch. 4 (1909). — 4. Geutner, Lieb. Ann. 219, 56 (1883); Ruer, Z. anorg. Ch. 50, 265 (1906); Rubenbauer, l. c. 30, 331 (1902); Glasston, J. Chem. Soc. 119, 1689, 1914 (1921); 121, 58, 1456, 1469 (1923); Kohlschütter и Rosti, Ber., 56, 277 (1923). — 5. E. Müller, Z. Phys. Ch. 114 (1924). — 6. О модификациях кристалл. глета см. Applebey и Reid, J. Chem. Soc. 121, 2129 (1922); Ruer, l. c.; Geutner, l. c. — 7. Redrich, D. R. P. № 117148, (1899). — 8. Ditte, C. r. 94, 1180, 1310 (1882). — 9. Pleissner, Arb. Raiser Gesel. Amt. 26, 398 (1907). — 10. Remy, Lehrb. der anorg. Ch. 1, 308, 423 (1931).

THE OBTAINING OF CRYSTAL LITHARGE IN AQUEOUS MEDIUM

Z. A. Iofa

1. The chief factor for the conversion of hydroxide of lead into crystalline litharge is the presence in the reacting medium, of soluble salts of lead or anions of any acid which together with lead give soluble salts. Hence it follows that

There does not exist any minimum of concentration of alkali which can dehydrate the hydroxide of lead.

2. Hydroxide of lead, containing a very small quantity of anions of acid connected with lead, dehydrate when heated to 100° for several minutes by an alkali of any concentration and even by pure water.

3. Chemically pure hydrate of oxide of lead, obtained by thorough washing with weak alkali, may also be quickly dehydrated with the obtaining of crystalline litharge, however, not by alkali, but by a weak solution of acid.

4. The rate of dehydration principally depends on the temperature, then on the concentration of the soluble salts of lead present in the dehydrating medium and lastly, in a less measure, on the concentration of alkali in the dehydrating liquid.

5. The presence of microcrystals of litharge and also stirring, accelerates the dehydration.

6. The anions of acid, the presence of which is necessary for the process of dehydration do not react alike. By their activity in this process they may be arranged in the following sequence $\text{CH}_3\text{COO}' - \text{ClO}_4 - \text{ClO}_3 - \text{NO}_3'$.

7. By varying the concentration of the substances which take part in the process of dehydration, likewise the temperature and stirring, one can obtain crystalline litharge of various size, color and structure of crystal. In accordance with the change in the shade of the color of litharge from yellow to red the density of the litharge increases and its reacting capacity decreases; but in all cases it is considerably higher, than in litharges by a igneous process.

8. The formation of litharge in an aqueous medium, takes place by inter-medial formation of basic salts of lead.

9. The described mechanism of formation of crystalline litharge in an aqueous medium is also confirmed by the factor, that litharge is likewise obtained in direct mixing of alkali solutions heated to 100° with a solution of any salt of lead and that in such a case one may observe a temporary appearance of intermedial basic salts of lead in the form of a plentiful white sediment.

10. The highest practical value of this method is seen in connection with the electrolytic method of dissolution of lead as the electrolyte after regeneration is again made use of.

11. "Electrolytic litharge" is distinguished by:

- a) high purity;
 - b) capacity to be easily and completely washed away from the electrolyte in the medium in which it is obtained;
 - c) great reacting capacity.
-